

HOUÉCOURT.

COURS
DE
CHIMIE GÉNÉRALE.

TOME DEUXIÈME.

COURS
DE
CHIMIE GÉNÉRALE

PAR

J. PELOUZE,

MEMBRE DE L'INSTITUT, PROFESSEUR DE CHIMIE AU COLLÈGE DE FRANCE,
PRÉSIDENT DE LA COMMISSION DES MONNAIES,

ET

E. FREMY,

PROFESSEUR DE CHIMIE A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE.

—
OUVRAGE

Accompagné d'un Atlas de 46 planches gravées en taille-douce.

—
TOME DEUXIÈME.

PARIS

CHEZ VICTOR MASSON

LIBRAIRE DES SOCIÉTÉS SAVANTES PRÈS LE MINISTÈRE DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE,
Place de l'École-de-Médecine.

1848.

COURS

DE

CHIMIE GÉNÉRALE.

POTASSIUM.

Le potassium a été isolé, en 1807, par Humphry Davy. Cette découverte, l'une des plus importantes que l'on ait faite en chimie, a fixé la véritable nature des alcalis et des terres.

Les propriétés du potassium furent ensuite étudiées avec le plus grand soin, par MM. Thenard et Gay-Lussac, qui firent connaître les premiers un procédé facile pour préparer ce métal.

Propriétés.

Le potassium est solide à la température ordinaire, et possède l'éclat métallique; fondu dans l'huile de naphte, il est aussi blanc que l'argent: mais lorsqu'on l'expose à l'air, il se ternit rapidement et prend une couleur d'un gris bleuâtre; il est mou comme la cire, et peut se pétrir entre les doigts; cette expérience ne doit être faite que sous l'huile de naphte, parce qu'à l'air le potassium s'enflammerait même à la température ordinaire. La densité du potassium à 15° est de 0,865; elle est donc plus faible que celle de l'eau.

Le potassium est, après le mercure, le plus fusible de tous les métaux: il entre en fusion à 58°; il est volatil à une température peu élevée; on peut le volatiliser dans un tube de verre au moyen de la lampe à alcool; on reconnaît alors que sa vapeur est verte; cette expérience doit être faite dans une atmosphère d'azote, afin d'éviter l'oxidation du métal.

Le potassium jouit d'une grande affinité pour l'oxigène. Il s'oxide au contact de l'air; lorsqu'on élève sa température, qu'on le touche, par exemple, avec une tige de fer rouge, il brûle avec rapidité et se transforme en oxide de potassium (potasse).

Le potassium se conserve sans altération dans l'oxigène ou l'air atmosphérique parfaitement secs.

Il décompose l'eau à la température ordinaire et s'empare de son oxygène; ainsi, lorsqu'on jette un globule de potassium dans un vase rempli d'eau, on le voit tourner sur lui-même avec rapidité, et devenir incandescent; il se combine alors avec l'oxygène de l'eau, pour former de la potasse qui reste en dissolution, tandis que l'hydrogène de l'eau est mis à nu et devient libre.

La réaction du potassium sur l'eau développant une température très élevée, l'hydrogène s'enflamme au contact de l'air et reproduit de l'eau.

Pour constater la production de l'hydrogène dans l'expérience précédente, on introduit une petite quantité d'eau dans un tube rempli de mercure et on y fait passer un globule de potassium. Dès que ce métal est en contact avec l'eau, la réaction se détermine; l'hydrogène en se dégageant déprime la colonne de mercure contenue dans le tube, et en quelques instants le tube se trouve rempli d'hydrogène.

Le potassium a aussi une grande affinité pour le chlore, il s'enflamme lorsqu'on l'introduit dans ce gaz.

L'affinité du potassium pour l'oxygène et pour le chlore est souvent utilisée pour enlever l'oxygène et le chlore à un grand nombre de combinaisons; elle a permis d'isoler plusieurs corps simples, tels que le silicium, le bore, l'aluminium, le magnésium, etc.

Le potassium se combine avec la plupart des métalloïdes.

Préparation.

Davy isola le potassium, en soumettant l'hydrate de potasse à l'action d'une forte pile. Il pratiqua une cavité dans un fragment de potasse hydratée, et la remplit de mercure; il plaça le fragment de potasse sur une plaque métallique qu'il fit communiquer avec le pôle positif d'une pile de 150 couples, tandis que le pôle négatif de la pile communiquait avec le mercure.

La potasse hydratée fut décomposée, sous l'influence du courant électrique; l'oxygène de l'oxide et l'oxygène de l'eau se rendirent au pôle positif, tandis que le potassium et l'hydrogène se portèrent au pôle négatif.

Le potassium trouvant du mercure au pôle négatif, forma avec ce dernier métal un amalgame; en soumettant cet amalgame à la distillation dans une petite cornue de verre, le mercure se volatilisa et le potassium resta dans la cornue à l'état de pureté.

Cette expérience ne donne jamais que de petites quantités de potassium: aussi prépare-t-on toujours ce métal en réduisant la potasse par le fer, ou en décomposant le carbonate de potasse, au moyen du charbon.

Nous décrivons d'abord le mode de préparation du potassium, au moyen de l'hydrate de potasse et du fer, que l'on doit à MM. Gay-Lussac et Thenard (pl. 18, fig. 1).

On prend un canon de fusil CAB qui est recourbé comme le représente la figure; et on le recouvre dans la partie CA d'une couche d'un lut réfractaire.

On le remplit, de C en A, de tournure de fer bien découpée; on le place sur un fourneau à réverbère et l'on met dans la partie AB des fragments d'hydrate de potasse; à l'extrémité B, est adapté un tube de verre D qui plonge dans le mercure, et l'on fait communiquer l'extrémité C avec un récipient en cuivre G formé de deux pièces qui s'élargissent et entrent l'une dans l'autre.

Ce récipient porte à son extrémité un tube de verre F, destiné à laisser dégager les gaz. Comme cette opération exige une température très élevée, on fait arriver la tuyère d'un bon soufflet dans le cendrier du fourneau.

Lorsque l'appareil est ainsi disposé, on fait rougir la partie CA du canon de fusil, en mettant d'abord de A en B un linge mouillé afin d'éviter la fusion de la potasse. Quand le canon de fusil est arrivé à une température rouge, on enlève le linge mouillé et l'on place quelques charbons sur la grille G. L'hydrate de potasse entre en fusion, s'écoule dans la partie CA, y rencontre de la tournure de fer portée au rouge, et se décompose. Il se dégage de l'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau de l'hydrate de potasse; le fer absorbe l'oxygène de l'eau et de l'oxide de potassium, tandis que le potassium mis à nu se volatilise et se condense dans le récipient.

Le potassium doit être retiré du récipient, au moyen d'une tige de fer et placé dans un carbure d'hydrogène liquide qui le préserve de l'oxidation. On emploie ordinairement comme liquide préservateur de l'huile de pétrole rectifiée.

Pendant l'opération, les gaz doivent se dégager par le tube F. S'il se faisait une obstruction dans l'appareil, les gaz s'échapperaient par le tube D qui sert de tube de sûreté.

100 grammes d'hydrate de potasse produisent environ 25 grammes de potassium parfaitement pur.

Nous décrirons maintenant un autre procédé, qui est dû à M. Brunner, et qui fournit une plus grande quantité de potassium.

Le procédé de M. Brunner consiste à décomposer dans un vase en fer, le carbonate de potasse par le charbon, qui réduit complètement la potasse et transforme l'acide carbonique du carbonate en oxide de carbone. Le potassium distille et se condense dans un récipient refroidi contenant de l'huile de naphte.

L'appareil est disposé de la manière suivante (pl. 18, fig. 8) : on introduit dans une bouteille en fer forgé A, qu'on choisit parmi celles qui servent à transporter le mercure, 500 grammes d'un mélange de 1 partie de charbon et de 4 parties de carbonate de potasse provenant de la calci-

nation du tartre. On visse au col de cette cornue un canon de fusil B de 30 centimètres de longueur, qui communique avec un récipient en cuivre C, rempli d'huile de naphte et disposé de telle manière que l'on puisse, avec une tige D, déboucher le canon du fusil et l'empêcher de s'obstruer.

L'appareil est placé dans un fourneau qui se charge en F et dont le tirage se détermine par la cheminée G.

On commence par chauffer fortement la cornue en fer et on n'adapte le récipient que lorsque les vapeurs de potassium commencent à se dégager. Souvent même on enflamme l'huile de naphte contenue dans le récipient pour absorber l'oxygène de l'air qu'il renferme et éviter l'oxidation du potassium.

Le potassium ainsi obtenu n'est pas pur, il contient toujours du charbon. Pour le purifier on le distille dans un vase de fer ou dans une cornue de verre réfractaire recouverte d'un lut terreux; les vapeurs sont condensées dans l'huile de naphte.

Cette opération dure environ trois heures et donne de 30 à 40 grammes de potassium; elle est d'une exécution plus facile que la précédente, mais elle donne un métal moins pur.

COMBINAISONS DU POTASSIUM AVEC L'OXYGÈNE.

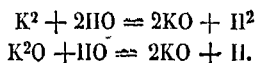
Le potassium se combine avec l'oxygène en trois proportions, et forme trois oxides qui ont pour formule: — K^2O — KO — KO^3 —.

Le sous-oxide et le peroxide de potassium sont sans intérêt; il n'en est pas de même de l'oxide KO qui à l'état d'hydrate constitue la potasse qui est une des bases les plus importantes.

SOUS-OXIDE DE POTASSIUM. K^2O .

Ce sous-oxide s'obtient en exposant à l'air humide des plaques de potassium présentant une grande surface. On peut encore le préparer en chauffant à la température de 300° un mélange de potassium et de potasse.

Lorsqu'on met cet oxide en contact avec l'eau, il la décompose sans inflammation, et dégage deux fois moins d'hydrogène que le potassium pur :



Le sous-oxide de potassium s'enflamme à la température de 25 à 30° , et se transforme en un mélange de potasse et de peroxide de potassium.

PEROXIDE DE POTASSIUM. KO_3 .

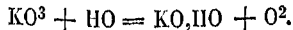
On prépare cet oxide :

1° En chauffant du potassium dans un excès d'oxygène, comme l'ont démontré MM. Thenard et Gay-Lussac.

2° En exposant la potasse portée préalablement à une température élevée, à l'influence de l'oxygène de l'air ou des corps oxidants.

Cet oxide est verdâtre, d'une texture cristalline.

Il est décomposé par l'eau qui le transforme en potasse en dégageant de l'oxygène :



Le peroxide de potassium peut être considéré comme un oxidant énergique ; il détone lorsqu'on le chauffe avec des matières organiques.

Il est réduit à une température peu élevée par l'hydrogène, et devient même incandescent. Il oxide les acides sulfureux et phosphoreux et les transforme en acides sulfurique et phosphorique.

Le peroxide de potassium peut décomposer l'ammoniaque, et faire passer son hydrogène à l'état d'eau.

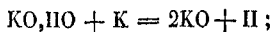
PROTOXIDE DE POTASSIUM. — POTASSE. KO .

La potasse ou protoxide de potassium existe à l'état anhydre et à l'état hydraté.

La *potasse anhydre* s'obtient :

1° En combinant directement un équivalent de potassium, 489,30, à 100 d'oxygène ;

2° En faisant chauffer 1 équivalent d'hydrate de potasse avec 1 équivalent de potassium ; il se produit alors 2 équivalents de potasse anhydre, et il se dégage de l'hydrogène :



3° En chauffant fortement l'azotate de potasse, qui se transforme d'abord en peroxide de potassium, et ensuite en oxygène et en potasse anhydre.

L'oxide de potassium anhydre a une grande affinité pour l'eau ; il se combine à l'air en dégageant beaucoup de chaleur : il forme ainsi de l'hydrate de potasse dont nous allons examiner les principales propriétés.

HYDRATE DE POTASSE. KO,HO .**Propriétés.**

La potasse hydratée, appelée ordinairement *potasse*, est blanche, caustique, très alcaline, onctueuse au toucher ; elle altère instantanément la

peau ; dans son contact avec les substances organiques, elle développe une odeur particulière qui est celle de la lessive.

La potasse agit sur presque toutes les substances organiques, et les détruit aussitôt.

Elle décompose ou dissout un grand nombre de substances animales, telles que les poils, la soie, etc. ; elle saponifie les corps gras.

La potasse entre en fusion au-dessous du rouge, et se volatilise ensuite en produisant des vapeurs blanches.

L'hydrate de potasse jouit d'une grande affinité pour l'eau ; exposé à l'air, il en attire l'humidité, et tombe en déliquescence.

Lorsqu'on le met dans l'eau, il s'y combine et produit un dégagement de chaleur qui peut dépasser 100° ; il se forme ainsi un nouvel hydrate qui a pour formule $KO, 5HO$.

Cet hydrate peut cristalliser en rhomboèdres pointus, dont les arêtes sont ordinairement remplacées par des faces. Ces cristaux, d'après M. Walter, placés dans le vide, perdent de l'eau, et deviennent $(KO)_2, 3HO$.

L'hydrate de potasse cristallisé ne développe pas de chaleur en se dissolvant dans l'eau ; il produit au contraire du froid, surtout lorsqu'on le mélange avec de la neige. Les hydrates précédents sont ramenés par la chaleur rouge à l'état de KO, HO .

On trouve souvent dans le commerce de la potasse solide qui contient une quantité d'eau qui peut aller jusqu'à 50 p. 100 de son poids : pour déterminer la proportion d'eau que contient cet hydrate, il suffit de le fondre au rouge sombre dans un creuset d'argent, l'eau se dégage, et la perte de poids indique approximativement la proportion d'eau contenue dans la potasse en plus du dernier équivalent.

On constate la présence du dernier équivalent d'eau que la chaleur ne peut dégager, en chauffant la potasse avec des acides anhydres, tels que les acides borique, silicique, carbonique, qui forment des sels de potasse anhydres et éliminent l'équivalent d'eau.

La potasse dissout l'alumine et la silice, attaque le verre et la porcelaine : aussi ne faut-il jamais concentrer la potasse dans des vases de verre ou de porcelainé ; cette opération doit être faite dans des capsules en argent.

L'oxygène est absorbé par la potasse en fusion, et produit du peroxide de potassium, qui reste toujours mêlé à un excès de potasse.

L'hydrogène et l'azote sont sans action sur la potasse.

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore sur des fragments de potasse légèrement chauffés, le chlore se substitue à l'oxygène pour former du chlorure de potassium, et il se dégage de l'oxygène et de l'eau. L'action du chlore sur la potasse en dissolution dans l'eau sera décrite en parlant du chlorate et de l'hypochlorite de potasse, .

Le soufre agit sur l'hydrate de potasse pour produire du sulfure de potassium ; l'oxygène de la potasse se combine à une portion de soufre , et forme, selon la température, de l'acide sulfurique ou de l'acide hyposulfureux ; en opérant à une température qui ne dépasse pas 200°, on obtient $3\text{KO} + 12\text{S} = \text{KO}_2\text{S} + 2\text{KS}^5$; si la réaction se fait au rouge, il se forme $4\text{KO} + 16\text{S} = \text{KO}_3\text{S} + 3\text{KS}^5$.

Le phosphore en agissant sur la potasse forme un hypophosphite et un phosphore de potassium, qui est décomposé par l'eau, et donne du gaz phosphoré spontanément inflammable.

Le carbone décompose l'hydrate de potasse sous l'influence de la chaleur ; il se dégage de l'oxyde de carbone et du potassium.

Un assez grand nombre de métaux peuvent aussi décomposer la potasse, absorber son oxygène et éliminer le potassium. C'est sur cette propriété qu'est fondé le procédé de préparation du potassium avec la potasse et le fer.

Nous reproduisons ici une table dressée par Dalton qui indique, d'après la densité d'une dissolution de potasse, la quantité d'alcali qu'elle contient :

POIDS spécifique.	POTASSE.	POIDS spécifique.	POTASSE.	POIDS spécifique.	POTASSE.
1,68	0,512	1,48	0,344	1,23	0,195
1,60	0,467	1,39	0,324	1,19	0,162
1,52	0,429	1,36	0,294	1,15	0,130
1,47	0,396	1,33	0,263	1,11	0,098
1,44	0,368	1,28	0,234	1,06	0,047

Préparation.

On retire la potasse du carbonate de potasse ; ce sel peut être obtenu par différentes méthodes.

Les cendres des végétaux contiennent du carbonate de potasse. En traitant les cendres par l'eau, on enlève en grande partie la potasse combinée aux acides carbonique, sulfurique, chlorhydrique et silicique ; et le résidu insoluble des cendres se compose principalement de silice, de phosphate et de carbonate de chaux.

Les liqueurs évaporées à sec donnent un résidu qui porte le nom de *potasse calcinée* ou de *salin*.

D'après M. Berthier, les parties solubles contenues dans les différentes cendres varient beaucoup avec les essences de bois ; nous présenterons ici les résultats de ses analyses.

	CHÈNE.	TILLEUL.	BOULEAU.	SAPIN.	PIN.
Potasse avec plus ou moins de soude	64,1	60,24	79,5	65,4	47,00
Acide carbonique	24,0	27,42	17,0	30,2	20,75
Acide sulfurique.	8,1	7,53	2,3	3,1	12,00
Acide chlorhydrique	0,1	1,80	0,2	0,3	6,60
Acide silicique.	0,2	1,61	1,0	1,0	1,33

Pour retirer le carbonate de potasse du salin, on fait dissoudre la masse dans l'eau bouillante, et l'on évapore la liqueur jusqu'à ce qu'elle cristallise; les sels étrangers se déposent en premier lieu, tandis que le carbonate de potasse reste dans les eaux-mères.

On prépare encore le carbonate de potasse en brûlant un mélange de deux parties de crème de tartre et une partie d'azotate de potasse pur dans une capsule de fer; ou bien en calcinant le bicarbonate de potasse. (Voir *Carbonate de potasse.*)

Le carbonate de potasse étant une fois obtenu, on en retire la potasse en le soumettant à l'action de l'hydrate de chaux, qui, d'après les règles établies par Berthollet, décompose le carbonate de potasse, parce que le carbonate de chaux est insoluble. Il se forme donc du carbonate de chaux et de la potasse libre. Pour décomposer le carbonate de potasse par la chaux, on fait dissoudre ordinairement une partie de carbonate de potasse dans 10 à 12 parties d'eau, on introduit cette dissolution dans un vase de fer, on la porte à l'ébullition et l'on y ajoute une bouillie liquide d'hydrate de chaux; le carbonate de potasse exige pour sa décomposition à peu près son propre poids de chaux.

On doit ajouter la chaux avec assez de lenteur pour ne pas arrêter l'ébullition, qui facilite le dépôt de carbonate de chaux.

Pour s'assurer que le carbonate de potasse a été complètement décomposé, on filtre une certaine quantité de la liqueur et on la verse dans de l'acide azotique; elle ne doit plus faire effervescence lorsque tout le carbonate de potasse a été décomposé, et ne doit plus surtout précipiter l'eau de chaux.

La quantité d'eau à employer dans la préparation de la potasse doit être déterminée avec soin. D'après M. Liebig, les meilleures proportions sont 7 p. d'eau pour 1 p. de carbonate de potasse. Si l'on n'employait que 4 p. d'eau, la chaux n'enlèverait pas une trace d'acide carbonique au carbonate de potasse; dans des liqueurs concentrées, c'est la potasse au contraire qui décompose le carbonate de chaux.

Dès que la décomposition du carbonate est opérée, on laisse refroidir la liqueur à l'abri de l'air, on la décante quand elle est claire et on l'évapore dans une capsule d'argent ou de fonte. Lorsque l'hydrate de po-

tasse est en fusion, on le coule sur des plaques de fonte, ou dans des moules percés de trous cylindriques, et formés de deux parties pouvant se séparer l'une de l'autre lorsque la potasse est solide.

Si le carbonate de potasse employé dans cette préparation est pur, la potasse que l'on en retire est également pure; elle ne peut contenir du moins que des traces de carbonate de potasse qui s'est reproduit pendant l'évaporation.

Mais si l'on a employé du carbonate de potasse du commerce, la potasse contient toujours des chlorures, des sulfates, des carbonates; on la nomme *Potasse à la chaux*.

Pour la purifier, on a recours à l'alcool, qui ne dissout que la potasse hydratée et précipite les sels étrangers.

On prépare la potasse pure en évaporant la potasse à la chaux jusqu'à consistance de miel; on verse dans cette liqueur une quantité d'alcool à 33° qui représente environ le 1/3 du poids primitif de la potasse: on remue le mélange, on le fait bouillir pendant quelques minutes et on l'introduit dans un flacon à l'émeri.

La liqueur, par le repos, se divise en trois couches: la couche inférieure est formée de sulfate de potasse et de chaux anhydres; au-dessus se trouve une dissolution de sulfate, de carbonate et de chlorure potassiques; la couche supérieure est une dissolution alcoolique de potasse. On décante cette dernière dissolution, on la distille aux deux tiers pour en retirer une partie de l'alcool qu'elle contient et on l'évapore ensuite rapidement dans une capsule d'argent.

La potasse ainsi préparée est nommée *potasse à l'alcool*; elle est presque pure et ne contient que des traces de chlorure.

Pour obtenir une dissolution de potasse pure, on peut dans bien des cas éviter les frais d'une évaporation à siccité dans une capsule d'argent, en faisant réagir à froid, pendant un certain temps, l'hydrate de chaux sur une dissolution de carbonate de potasse: on abandonne dans un vase de verre le mélange suivant:

Carbonate de potasse anhydre et pur	4
Hydrate de chaux sec et récemment préparé.	4
Eau.	12

On agite le mélange de temps en temps; au bout de vingt-quatre heures, on laisse le dépôt se former et on décante la liqueur claire avec un siphon.

Une dissolution de sulfate de potasse, précipitée exactement par de la baryte, donne aussi de la potasse pure.

Usages de la potasse.

La potasse hydratée est un réactif précieux; elle sert à la préparation d'un grand nombre d'oxides. Elle est employée pour attaquer par voie

sèche les silicates et les rendre solubles dans les acides. Elle sert en médecine comme pierre à cautère. On l'emploie dans la fabrication des savons, etc.

État naturel de la potasse.

La potasse est très répandue dans la nature ; elle est toujours combinée aux acides ; on la rencontre dans presque toutes les roches , dans le feldspath. Elle se trouve quelquefois en assez grande quantité dans la terre labourable, dans l'argile ; c'est elle qui sature en partie les acides des végétaux , et forme les sels organiques qui, par la calcination, produisent le carbonate de potasse que l'on retrouve dans les cendres.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE POTASSE.

Les précipités que forment les sels de potasse avec les différents réactifs sont tous solubles dans une grande quantité d'eau : aussi doit-on toujours essayer l'action des réactifs sur les sels de potasse en opérant sur des liquides concentrés.

Les sels de potasse se reconnaissent au moyen des réactifs suivants :

Acide tartrique. Précipité blanc , cristallin de bitartrate de potasse (crème de tartre), si l'acide tartrique est employé en excès.

Acides chlorique et perchlorique. Précipité blanc cristallin.

Acide hydrofluosilicique. Précipité blanc gélatineux.

Acide carbazotique. Précipité jaune cristallin.

Sulfate d'alumine. Précipité blanc octaédrique d'alun.

Bichlorure de platine. Précipité jaune de chlorure double de platine et de potassium.

Au chalumeau. Les sels de potasse, et principalement le chlorure, l'azotate, le carbonate, colorent la flamme en violet très pâle.

Les sels de potasse ne forment pas de précipités dans les dissolutions des carbonates alcalins, des sulfures et du cyanoferrure de potassium.

Dans les analyses, la potasse se dose ordinairement à l'état de sulfate neutre de potasse ou de chlorure double de platine et de potassium.

CHLORURE DE POTASSIUM. KCl.

Le chlorure de potassium cristallise en cubes ou en prismes rectangulaires qui sont toujours anhydres. Exposé à la température d'un rouge brun, il entre en fusion, et se volatilise ensuite.

Sa saveur est salée et amère : 100 parties d'eau à la température de 0° dissolvent 19,2 de chlorure de potassium. La même quantité d'eau à la température de 160,6 en dissout 59,3. La solubilité du chlorure de potassium dans l'eau augmente avec la température et est proportionnelle à cette température. En construisant la ligne de solubilité de ce sel, on voit que cette ligne est sensiblement droite.

M. H. Rose a fait l'observation curieuse que le chlorure de potassium s'unit à l'acide sulfurique anhydre. Cette combinaison, qui a pour formule $\text{KCl}, 2\text{SO}^3$, est décomposée par l'eau en acide chlorhydrique et en bisulfate de potasse : $\text{KCl}, 2\text{SO}^3 + 2\text{HO} = \text{HCl} + \text{KO}, (\text{SO}^3)^2, \text{HO}$.

Le chlorure de potassium s'unit aussi avec le perchlorure d'iode, et forme une combinaison cristallisable KCl, ICl^3 .

Le chlorure de potassium produit, quand on le dissout dans l'eau, un abaissement de température assez considérable, dont M. Gay-Lussac a tiré un parti fort utile pour analyser commercialement les chlorures de potassium et de sodium.

Lorsqu'on fait dissoudre 50 grammes de chlorure de potassium en poudre fine dans 200 grammes d'eau, et qu'on opère dans un vase du poids de 185 grammes, on observe un abaissement de température de $11^{\circ},4$; le sel marin dans la même circonstance produit un abaissement de $1^{\circ},9$ seulement.

Pour analyser un mélange de chlorures de potassium et de sodium, on en pèse 50 grammes qu'on fait dissoudre dans 200 grammes d'eau, et l'on note avec soin l'abaissement de température avec un thermomètre dont les degrés sont divisés en dixièmes.

M. Gay-Lussac a construit une table dans laquelle se trouvent indiquées les proportions de mélange correspondant à chaque température. La formule suivante permet du reste de calculer la proportion d'un mélange de chlorure de potassium et de sodium, en représentant par d l'abaissement de température.

$$\text{KCl} = \frac{100 \times d - 190}{9,5}$$

Supposons que le thermomètre marquant $+ 15^{\circ}$ soit descendu par l'effet de la dissolution du mélange salin à $+ 10^{\circ}$:

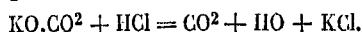
$$\begin{aligned} 100 \times d &= 100 \times 5 = 500. \\ 500 - 190 &= 310 \\ \frac{310}{9,5} &= 32,6 \end{aligned}$$

Un pareil mélange contiendrait donc 32,6 de chlorure de potassium, et le complément à 100, c'est-à-dire 67,4 de chlorure de sodium.

Préparation. — État naturel. — Usages.

On produit le chlorure de potassium en unissant directement le chlore au potassium, ou en faisant passer du chlore sur de l'hydrate de potasse solide, préalablement chauffé; le chlore dans ce cas se substitue à l'oxygène de la potasse.

On prépare encore le chlorure de potassium en saturant de la potasse libre ou carbonatée par l'acide chlorhydrique.



Le chlorure de potassium se trouve en abondance dans les eaux qui proviennent du raffinage du salpêtre, dans les cendres des varechs, et dans presque tous les végétaux. Il existe comme produit secondaire dans les savonneries, et il provient dans ce cas de la transformation des savons de potasse en savons de soude par l'action du sel marin sur les savons de potasse.

Le chlorure de potassium sert à fabriquer l'alun, et à transformer par double décomposition les sels de soude en sels de potasse. On pourrait le faire servir à la préparation du carbonate de potasse en le soumettant au même traitement que le sel marin. (*Voyez Soude artificielle.*)

BROMURE DE POTASSIUM. KBr.

Le bromure de potassium est blanc, très soluble dans l'eau; il cristallise comme le chlorure de potassium en cubes ou en prismes rectangulaires. Ses cristaux décrépitent quand on les chauffe et entrent ensuite en fusion sans se décomposer.

Le bromure de potassium peut se combiner avec deux et même trois équivalents de brome pour former des composés représentés par les formules suivantes : KBr^2 — KBr^3 . Ces composés sont de couleur brune, peu stables, et dégagent du brome sous les influences les plus faibles.

On prépare le bromure de potassium en dissolvant du brome dans la potasse. Il se forme du bromure et du bromate de potasse; la liqueur est évaporée à sec, et le résidu est calciné jusqu'à ce qu'il ne dégage plus d'oxygène: cette calcination transforme le bromate en bromure.

IODURE DE POTASSIUM. KI.

Ce corps est solide, blanc; il cristallise en cubes; sa saveur est piquante et désagréable; il entre d'abord en fusion et se volatilise ensuite.

Il est décomposé par le chlore comme tous les autres iodures, en donnant naissance à un dépôt d'iode qu'on peut reconnaître facilement à la propriété que possède ce métalloïde de former avec l'amidon un composé bleu. Un excès de chlore fait disparaître ce précipité et le convertit, en présence d'une grande quantité d'eau, en acide chlorhydrique et en acide iodique.

L'iodure de potassium est déliquescent. Il produit un abaissement considérable de température en se dissolvant dans l'eau. L'alcool peut aussi dissoudre l'iodure de potassium, mais en proportion beaucoup moindre que l'eau.

L'iodure de potassium est fusible au-dessous de la chaleur rouge, et répand des fumées épaisses à une température élevée; il présente, après sa fusion, une masse cristalline et nacrée, qui possède une réaction alcaline.

L'iode forme en se dissolvant dans l'iodure de potassium une dissolution brune, qui représente, selon quelques chimistes, un bi-iodure ou un tri-iodure de potassium. Ces corps sont peu connus; leur étude exige un nouvel examen.

Préparation.

L'iodure de potassium se prépare ordinairement en dissolvant l'iode dans la potasse. Il se forme dans cette réaction un mélange d'iodure de potassium et d'iodate de potasse :



La dissolution de ces deux sels est évaporée à siccité, et le résidu soumis à une température rouge, qui décompose l'iodate en oxygène et en iodure de potassium. Pour empêcher que le résidu ne contienne de la potasse libre, et ne laisse dégager de l'iode, M. Freundt conseille d'ajouter un peu de charbon au mélange d'iodure et d'iodate. On reprend le résidu par de l'eau ou mieux par de l'alcool à 95° centésimaux, qui dissout l'iodure; on filtre ensuite la dissolution avant de l'évaporer.

M. Baup a indiqué un procédé de préparation de l'iodure de potassium qui consiste à faire chauffer de l'iode avec un léger excès de fer en présence de l'eau, et à décomposer par le carbonate de potasse l'iodure de fer qui s'est formé. Il se précipite du carbonate de fer qu'on sépare par la filtration, et il ne reste plus qu'à faire cristalliser l'iodure de potassium en concentrant la dissolution.

L'iodure de potassium contient quelquefois de l'iodate de potasse : sa dissolution se trouble alors par l'acide sulfureux : $KO,IO^5 + 5SO^2 = I + 4SO^3 + KO,SO^3$.

Usages.

L'iodure de potassium, appelé souvent *hydriodate de potasse*, est employé en médecine, particulièrement dans le traitement des maladies scrofuleuses. Il sert aussi en photographie.

L'iodure de potassium qu'on trouve dans le commerce est quelquefois falsifié avec du chlorure de potassium. On reconnaît la présence de ce dernier sel, en précipitant la dissolution d'iodure supposé impur, par un léger excès d'azotate de palladium qui forme un iodure de palladium insoluble. La liqueur, filtrée et réunie aux eaux de lavage du précipité, est traitée par de l'azotate d'argent qui précipite le chlore à l'état de chlorure d'argent insoluble.

Lorsqu'on distille avec de l'acide sulfurique l'iodure de potassium, préalablement mêlé à une petite quantité de bichromate de potasse, et qu'on reçoit les produits dans une dissolution de potasse, la lessive reste incolore lorsque ce sel est pur, et se colore en jaune s'il est mêlé à du chlorure de potassium.

La présence des chlorures peut encore être reconnue dans l'iodure de

potassium en précipitant sa dissolution par de l'azotate d'argent ammoniacal. L'iodure d'argent est seul précipité; la liqueur filtrée, et saturée par un excès d'acide azotique, laisse déposer le chlorure d'argent dont la proportion fait connaître la quantité de chlorure de potassium qui se trouvait dans l'iodure.

L'iodure de potassium est quelquefois aussi altéré par du carbonate de potasse, ou même par de la potasse caustique.

Pour constater la présence de la potasse libre dans l'iodure de potassium, on introduit dans ce sel une petite quantité d'iode qui se dissout sans coloration, si l'iodure contient de la potasse. Pour reconnaître le carbonate de potasse dans un iodure, on mêle l'iodure avec du lait de chaux, on filtre la liqueur et on y ajoute de l'iode qui se dissout sans produire de coloration.

Comme l'iodure de potassium exempt de potasse se colore en brun en dissolvant de l'iode, l'iode employé pour constater la présence de la potasse libre dans l'iodure de potassium doit toujours être ajouté en très petite quantité.

On apprécie d'une manière approximative la quantité d'alcali ou de carbonate alcalin contenu dans un iodure, au moyen de l'acide sulfurique normal, que l'on ajoute dans la dissolution de l'iodure, jusqu'à ce que la liqueur devienne neutre.

On constate la présence du bromure de potassium dans l'iodure en décomposant ce sel par l'eau de chlore. L'iode est déplacé d'abord, et le brome se sépare en dernier lieu : en agitant, dans un tube, le mélange avec de l'éther, on remarque à la partie supérieure une couche d'un jaune orangé, produite par la dissolution de brome dans l'éther.

FLUORURE DE POTASSIUM. KFl.

Le fluorure de potassium est blanc, sa réaction est alcaline, sa saveur est âcre et caustique; il est déliquescent, et cristallise en cubes ou en prismes rectangulaires à quatre pans qui sont ordinairement anhydres; toutefois le fluorure de potassium paraît avoir une certaine affinité pour l'eau, et donne, à une basse température, des cristaux qui sont hydratés.

Il est indécomposable par la chaleur; sa dissolution ne peut être évaporée dans des vases de verre ou de porcelaine, qui se trouveraient rapidement attaqués.

On obtient le fluorure de potassium en saturant exactement l'acide fluorhydrique avec du carbonate de potasse.

Le fluorure de potassium se combine à l'acide fluorhydrique, et forme un composé cristallisant en larges tables carrées dont la formule est KFl, HFl.

CYANURE DE POTASSIUM. KCy .

Le cyanure de potassium est une des substances les plus vénéneuses que l'on connaisse. Il cristallise en cubes ou en cristaux dérivant du cube, comme le chlorure de potassium avec lequel il est isomorphe ; ses cristaux sont toujours anhydres.

Le cyanure de potassium répand à l'air une légère odeur prussique, due à la décomposition lente que l'humidité et l'acide carbonique de l'air lui font éprouver. Il supporte une température rouge sans se décomposer, et peut éprouver la fusion ignée. Cependant sous l'influence d'une chaleur blanche longtemps soutenue, le cyanure de potassium laisse dégager de l'azote et se décompose. Le résidu de cette calcination paraît être un carbure de potassium ; il produit en effet avec l'eau un dégagement d'hydrogène, et de la potasse caustique.

Le cyanure de potassium présente une réaction fortement alcaline. Il est très soluble dans l'eau, presque insoluble dans l'alcool anhydre : aussi ce dernier liquide précipite-t-il le cyanure de potassium d'une dissolution aqueuse concentrée. L'alcool à 78 centièmes en dissout une petite quantité, et sa faculté dissolvante augmente à mesure qu'on l'étend d'eau.

La dissolution aqueuse du cyanure de potassium, abandonnée à elle-même dans un vase ouvert, se décompose peu à peu, laisse dégager de l'acide cyanhydrique, et finit par se convertir complètement en carbonate de potasse. Lorsqu'on fait bouillir cette dissolution, elle se change lentement en ammoniaque et en formiate de potasse (Pelouze).

Le cyanure de potassium, soumis à l'influence des corps oxidants, se transforme en cyanate de potasse.

Il réduit par la voie sèche un grand nombre d'oxides métalliques ; M. Liebig le considère comme un des agents de réduction les plus puissants que possède la chimie.

Le cyanure de potassium peut dissoudre la plupart des oxides et des cyanures métalliques. Cette propriété est utilisée pour l'application des métaux par la voie électro-chimique.

Le cyanure de potassium est quelquefois employé en médecine, au lieu d'acide cyanhydrique. Ses propriétés toxiques en font un médicament très actif, qu'on doit toujours employer avec prudence.

Préparation.

Le cyanure de potassium s'obtient, 1° en unissant directement le cyanogène au potassium et chauffant ces deux corps dans une cloche courbe sur le mercure ; 2° en calcinant les substances azotées, telles que la fibrine, la gélatine, etc., avec du carbonate de potasse ; 3° en faisant arriver de l'acide cyanhydrique dans une dissolution alcoolique de potasse ; 4° en

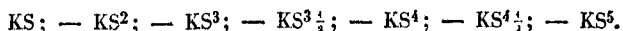
calcinant au rouge le cyanoferrure de potassium dans une cornue de porcelaine ou de grès. $\text{Fe}, 2\text{K}, (\text{C}^2\text{Az})^3 = 2(\text{K}, \text{C}^2\text{Az}) + \text{FeC}^2 + \text{Az}$ —. Tantôt le cyanure de potassium qui se forme dans cette décomposition est disséminé dans la masse du carbure de fer produit par la décomposition du cyanoferrure; tantôt il se réunit au fond de la cornue, où on le trouve, après le refroidissement, sous forme d'une masse blanche cristalline. Lorsque le cyanure de potassium est mélangé au carbure de fer, on traite la masse par l'eau, qui dissout le cyanure alcalin et laisse le carbure de fer insoluble; la liqueur est alors évaporée à sec. On a proposé, pour éviter de perdre le cyanogène uni au fer dans le cyanoferrure de potassium, de calciner ce composé avec du carbonate de potasse. On peut fondre dans un creuset couvert un mélange de 8 parties de cyanoferrure de potassium, 3 parties de tartre grillé, et une partie de charbon. La matière, refroidie et traitée par l'eau, cède à ce liquide une quantité considérable de cyanure de potassium. L'addition du charbon a pour but d'empêcher la formation du cyanate de potasse.

5° On obtient directement le cyanure de potassium, comme l'a démontré M. Desfosses, en faisant arriver de l'air atmosphérique sur un mélange de carbonate de potasse et de charbon. Cette réaction est utilisée actuellement pour produire en grand le cyanure de potassium.

Le cyanure de potassium se forme quelquefois dans les hauts-fourneaux; on le trouve principalement près des tuyères.

SULFURES DE POTASSIUM.

Le potassium peut, en s'unissant au soufre, former les composés suivants :



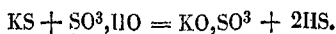
Indépendamment de ces composés, il existe un sulfhydrate de sulfure de potassium, KS, HS

MONOSULFURE DE POTASSIUM. KS .

Le monosulfure de potassium se présente en cristaux incolores, d'une odeur et d'une saveur sulfureuses; il est très soluble dans l'eau; sa réaction est fortement alcaline. La dissolution du monosulfure de potassium est incolore: lorsqu'on l'expose à l'action directe de l'oxygène dans un flacon rempli de ce gaz, elle s'altère rapidement, mais sans se colorer, et se transforme en hyposulfite de potasse et en potasse libre; il ne se forme jamais de sulfite ni de sulfate, quelle que soit la durée de cette réaction. La même décomposition se produit dans l'air atmosphérique; la dissolution ne se colore pas, mais la potasse, au lieu d'être libre, se carbonate. La quantité d'hyposulfite qui se forme dans les dissolutions de monosulfure de potassium abandonnées au contact de

l'air est quelquefois très faible, parce que l'acide carbonique atmosphérique peut décomposer une partie de sulfure, produire un carbonate et un dégagement d'acide sulfhydrique : $KS + CO^2 + HO = KO,CO^2 + HS$. Il arrive quelquefois qu'une partie de l'hydrogène sulfuré est décomposée par l'air ; il se forme ainsi de l'eau et du soufre, qui, retombant dans la dissolution de monosulfure non encore altéré, s'y dissout et lui donne une teinte jaune. (MM. Fordos et Gélis.)

Le monosulfure de potassium, traité par un acide, est décomposé, dégage de l'hydrogène sulfuré sans donner de dépôt de soufre.



Il est assez difficile d'obtenir une dissolution de monosulfure de potassium qui ne se trouble pas quand on la décompose par un acide ; elle contient presque toujours des traces de polysulfure. On peut cependant détruire le polysulfure qui s'y trouve, en agitant la dissolution de monosulfure de potassium avec du cuivre ou de l'argent, qui s'emparent de l'excès de soufre et ramènent le polysulfure à l'état de monosulfure.

Le sulfure de potassium forme des précipités diversement colorés dans la plupart des dissolutions métalliques ; aussi l'emploie-t-on fréquemment pour reconnaître et doser les métaux.

Préparation.

On obtient le monosulfure de potassium en décomposant, à une température d'un rouge vif, le sulfate de potasse par le charbon ; mais ce procédé donne un monosulfure presque toujours mêlé de polysulfure de potassium et de potasse libre. Il est plus simple de préparer le monosulfure de potassium par la voie humide ; on divise en deux parties égales une dissolution de potasse, on sature complètement une de ces parties par de l'hydrogène sulfuré qui forme du sulfhydrate de sulfure de potassium : $KO + 2HS = 2HO + KS,HS$. On transforme ensuite ce corps en monosulfure de potassium, en le mêlant à la portion de potasse mise en réserve : $KS,HS + KO = HO + 2KS$.

SULFHYDRATE DE SULFURE DE POTASSIUM. KS,SH .

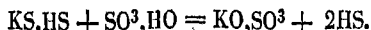
On peut obtenir ce composé à l'état anhydre, comme l'ont démontré MM. Thenard et Gay-Lussac, en chauffant dans une cloche courbe du potassium dans de l'acide sulfhydrique gazeux. Une partie seulement de l'acide se décompose pour produire le monosulfure de potassium et de l'hydrogène, tandis que l'autre partie se combine avec le monosulfure et forme le sulfhydrate de sulfure de potassium :



Quatre volumes d'acide sulfhydrique 2HS chauffés avec du potassium donnent deux volumes d'hydrogène H .

On obtient ordinairement le sulfhydrate de sulfure de potassium par voie humide, en saturant une dissolution de potasse par l'acide sulfhydrique.

La dissolution de ce corps est incolore, sa réaction est alcaline; lorsqu'on la traite par un acide, elle dégage deux fois plus d'hydrogène sulfuré que le monosulfure et ne laisse pas déposer de soufre.

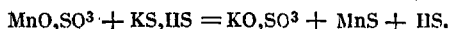


Si l'on concentre une dissolution de sulfhydrate de sulfure de potassium, il se dégage de l'acide sulfhydrique et il reste du monosulfure de potassium. Cependant, en évaporant lentement une dissolution de sulfhydrate de sulfure de potassium dans un courant de gaz sulfhydrique, on peut obtenir des cristaux incolores.

Pour distinguer le monosulfure de potassium du sulfhydrate de sulfure, on traite le monosulfure de potassium par une dissolution de manganèse ou de cuivre; il se forme un précipité de sulfure de manganèse et il ne se dégage aucun gaz :



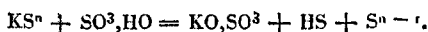
Lorsqu'on soumet une dissolution de manganèse à l'action du sulfhydrate de sulfure de potassium, il se précipite encore du sulfure de manganèse, mais il se produit en même temps dans la liqueur une effervescence due au dégagement de l'hydrogène sulfuré qui devient libre.



Quelques chimistes admettent que le sulfhydrate de sulfure de potassium, en se dissolvant dans l'eau, se change en bisulfhydrate de potasse : $\text{KS,HS} + \text{HO} = \text{KO,2HS}$. Cette hypothèse se rattache aux observations qui ont été présentées précédemment sur la théorie des chlorures et des chlorhydrates.

POLYSULFURES DE POTASSIUM.

Les autres sulfures de potassium sont beaucoup moins importants que ceux que nous venons de décrire; lorsqu'on les traite par un acide, ils dégagent un équivalent d'hydrogène sulfuré, et donnent un dépôt de soufre qui est représenté par le nombre d'équivalents de soufre contenu dans le sulfure moins un. La formule générale qui représente cette décomposition est la suivante :

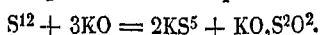


Si, au lieu de verser un acide dans une dissolution de polysulfure de potassium, on laisse tomber goutte à goutte le polysulfure dans un excès d'acide, il ne se dégage plus d'acide sulfhydrique, et il se forme du bisulfure d'hydrogène.

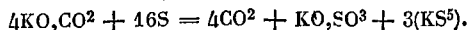
Le pentasulfure de potassium, qui a pour formule KS^5 , peut être obtenu en chauffant au rouge sombre du monosulfure de potassium avec un excès de soufre.

Ce sulfure est solide; sa couleur est brune; il est déliquescent, très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il absorbe l'oxygène de l'air, et se transforme en hyposulfite en donnant un dépôt de soufre. C'est ce polysulfure qui entre dans la composition du foie de soufre employé en médecine, et sert à préparer les bains de barége artificiels.

On emploie en pharmacie sous le nom de *foie de soufre* deux produits différents : le premier se prépare en faisant bouillir une dissolution de potasse caustique avec un excès de fleur de soufre; c'est un mélange d'hyposulfite de potasse et de pentasulfure de potassium :



Le second s'obtient en faisant fondre du carbonate de potasse avec du soufre. Si on maintient le mélange au-dessous du rouge sombre, le foie de soufre contient de l'hyposulfite de potasse : $\text{KO},\text{S}^2\text{O}^2$. Si la température est plus élevée, il ne contient plus que du sulfate de potasse :



Le foie de soufre obtenu par voie sèche et destiné à l'usage médical ne se prépare pas toujours avec les mêmes proportions de soufre et de carbonate de potasse : aussi contient-il quelquefois un sulfure de potassium moins sulfuré que le pentasulfure.

PYROPHORE DE M. GAY-LUSSAC.

Lorsqu'on décompose le sulfate de potasse par un excès considérable de charbon divisé, on obtient une substance noire d'une excessive combustibilité, que l'on nomme *pyrophore de M. Gay-Lussac*.

Pour le préparer, on mêle intimement 27,3 parties de sulfate neutre de potasse avec 15 parties de noir de fumée préalablement calciné. On introduit ce mélange dans une cornue de grès à laquelle on adapte un tube recourbé ayant plus de 80 centimètres de longueur; l'extrémité de ce tube plonge dans un verre à demi rempli de mercure. La cornue est exposée à une température qu'on élève graduellement jusqu'au rouge vif. Il se dégage des gaz formés d'oxide de carbone et d'acide carbonique. On juge que l'opération est terminée, quand ces gaz cessent de se dégager, malgré l'intensité de la chaleur. La cornue étant alors abandonnée dans le fourneau qui se refroidit lentement, le mercure remonte dans le tube, et s'y maintient bientôt stationnaire. Lorsque la cornue est tout à fait refroidie, on en retire le pyrophore qu'on introduit dans un flacon en y faisant entrer le col de la cornue. On bouche rapidement le flacon avec un bouchon de liège fermant hermétiquement.

Le corps ainsi préparé est éminemment pyrophorique. La plus petite

quantité projetée dans l'air y brûle avec un éclat extraordinaire. Cette combustibilité est telle qu'on pourrait être tenté de l'attribuer à du potassium disséminé dans la masse charbonneuse ; mais M. Gay-Lussac s'est assuré que le pyrophore mis dans l'eau ne dégage pas d'hydrogène, ce qui prouve qu'il ne contient pas de potassium libre. Le pyrophore doit être considéré comme un mélange intime de polysulfure de potassium, de potasse anhydre et de charbon ; sa grande combustibilité est due à la température élevée que produisent le sulfure de potassium en s'oxydant, et la potasse anhydre en s'hydratant à l'air ; de plus, la masse, qui est légère et poreuse, condense de l'air, sa température s'élève bientôt assez pour que le charbon très divisé qu'elle renferme s'enflamme avec vivacité ; le seul gaz qui se produit dans cette combustion est l'acide carbonique ; le sulfure de potassium absorbe l'oxygène et régénère le sulfate de potasse.

PYROPHORE DE HOMBERG.

On obtient encore une substance pyrophorique en calcinant 75 grammes d'alun de potasse desséché, avec 4 grammes de noir de fumée ou avec un excès de sucre, d'amidon, etc. Ce pyrophore est loin d'être aussi combustible que le précédent. On doit le considérer comme formé de polysulfure de potassium, de potasse anhydre, d'alumine et de charbon. Il produit en brûlant non seulement de l'acide carbonique, mais encore de l'acide sulfureux dont la formation est facile à expliquer, puisque, à une température élevée, l'alumine ne peut s'unir ni à cet acide ni à l'acide sulfurique.

AZOTATE DE POTASSE. KO, AzO_5 .

Propriétés.

L'azotate de potasse, également connu sous les noms de *nitre*, *sel de nitre*, *salpêtre*, *nitrate de potasse*, est blanc, inodore, d'une saveur d'abord fraîche, mais bientôt piquante et amère ; ses cristaux sont très friables. Lorsqu'on les conserve quelque temps dans la main, ils se brisent en faisant entendre un léger bruit.

L'azotate de potasse est toujours anhydre, même lorsqu'il cristallise à de basses températures ; mais ses cristaux retiennent ordinairement une petite quantité d'eau interposée. Sa densité est de 1,933. Il cristallise en longs prismes à 6 pans, terminés par des pyramides hexaèdres. Ces prismes sont souvent cannelés, et présentent des cavités longitudinales dans leur intérieur. Les cristaux prismatiques du nitre ressemblent beaucoup à ceux de l'arragonite, et ne s'en distinguent que par une très légère différence dans les angles. L'azotate de potasse forme quelquefois des cris-

taux appartenant à un autre système cristallin ; ce sont des rhomboèdres qui ne diffèrent que d'un degré de ceux du spath calcaire.

Le nitre est inaltérable dans les circonstances atmosphériques ordinaires ; il ne devient déliquescant que dans un air presque saturé d'humidité.

Il entre en fusion vers 300°, et donne par le refroidissement une masse blanche, compacte, connue sous le nom de *Cristal minéral*. Cette masse se pulvérise plus facilement que les cristaux de nitre, qui présentent toujours une certaine élasticité.

L'azotate de potasse, chauffé au rouge vif, se change d'abord en azotite de potasse et perd le tiers de son oxygène : $\text{KO, AzO}^5 = \text{O}^2 + \text{KO, AzO}^3$. A une température blanche, l'azotite dégage de l'azote et une nouvelle quantité d'oxygène, et laisse un résidu formé de potasse anhydre et de peroxide de potassium. Cette décomposition ne peut être utilisée pour préparer la potasse caustique, parce que tous les vases dans lesquels on calcine le nitre se trouvent attaqués.

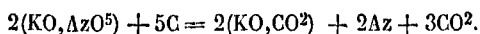
L'azotate de potasse est à peine soluble dans l'alcool à 90 centièmes, et tout à fait insoluble dans l'alcool absolu. Sa solubilité dans l'eau a été déterminée par M. Gay-Lussac.

100 parties d'eau à 0°	dissolvent	13,3	de nitre.
—	à 24,0	—	38,4 —
—	à 50,7	—	97,7 —
—	à 79,7	—	169,7 —
—	à 97,7	—	236,0 —

Une solution de nitre, saturée à la température de son ébullition, contient, d'après M. Lepage, 335 parties de ce sel, et bout à 115°, 9.

La solubilité du nitre, qui augmente considérablement avec la température, comme l'indique le tableau précédent, permet de le purifier avec la plus grande facilité, et de le débarrasser par cristallisation des sels étrangers qu'il peut contenir.

Un mélange de nitre et de charbon brûle avec vivacité quand on le chauffe ou qu'on le touche avec un corps incandescent. Le charbon se transforme en acide carbonique aux dépens de l'oxygène de l'acide azotique ; une partie de cet acide carbonique se dégage ; une autre reste unie à la potasse ; l'azote devient libre :



Lorsqu'on chauffe le nitre avec une quantité de charbon plus considérable que celle exprimée par la formule précédente, l'acide carbonique et l'azote sont mêlés d'oxide de carbone ; le volume du gaz provenant de la combustion augmente, mais en même temps la température produite au moment de la combustion diminue.

Le soufre réagit aussi sur l'azotate de potasse sous l'influence de la chaleur : $\text{KO}, \text{AzO}^5 + 2\text{S} = \text{KO}, \text{SO}^3 + \text{SO}^2 + \text{Az}$.

Cette réaction se fait toujours avec un vif dégagement de chaleur.

Si l'azotate de potasse est en excès, le soufre se transforme entièrement en acide sulfurique, qui reste combiné à la potasse.

On donne le nom de *poudre détonante* à un mélange de 3 parties de nitre, 2 de potasse et 1 de soufre. Lorsqu'on chauffe lentement quelques grammes de cette poudre dans une cuillère à projection, la masse entre d'abord en fusion, et détone bientôt avec violence. La détonation est due à un dégagement instantané de gaz.

Le *fondant de Baumé* est un mélange de 3 parties de nitre, 1 part. de soufre et 1 part. de sciure de bois; il a la propriété de déterminer la fusion de différents métaux. Il agit ainsi non seulement à cause de la température élevée qui est produite par la réaction réciproque des corps qu'il contient, mais encore parce qu'une partie du soufre s'unit directement aux métaux et forme avec eux des sulfures fusibles.

Les acides plus fixes que l'acide azotique décomposent le nitre sous l'influence de la chaleur.

L'argile elle-même peut opérer cette décomposition. Pendant longtemps on a préparé l'acide nitrique en décomposant le nitre par l'argile.

État naturel du nitre.

Le nitre est abondamment répandu dans la nature; on le trouve principalement en Égypte, dans l'Inde, en Amérique et en Espagne. Dans ces pays, le salpêtre vient s'effleurir à la surface du sol; on le ramasse avec de longs balais que l'on nomme *houssoirs*; de là le nom de *Salpêtre de houssage* que l'on donne à cette espèce de salpêtre.

On cite en France quelques localités qui produisent du nitre: ainsi dans le département de Seine-et-Oise, à la Roche-Guyon, on trouve des efflorescences qui sont assez riches en salpêtre.

Ce sel vient cristalliser à la surface des murs des vieux bâtiments, dans les étables, dans les lieux habités par les animaux; les plâtras de démolitions contiennent aussi du salpêtre.

Quoique la France ne possède pas de dépôts riches en salpêtre, elle peut cependant en fournir une grande quantité; aussi, au moment des guerres les plus actives, la production annuelle du salpêtre en France a été de 1,900,000 kilogrammes: Paris en fournissait les 7/20, la Touraine les 2/20, toutes les autres provinces les 10/20, et les nitrières artificielles 1/20.

Extraction du nitre.

On peut obtenir le nitre :

1° En transformant l'azotate de soude en azotate de potasse.

Pour préparer le nitre par cette méthode, on fait réagir du chlorure de potassium sur de l'azotate de soude. Les deux sels sont dissous dans l'eau bouillante; le chlorure de sodium étant le sel le moins soluble, se précipite le premier, et l'azotate de potasse reste dans la liqueur; il s'en dépose en cristaux par le refroidissement.

2° Le salpêtre peut se former dans des *nitrières artificielles*.

On cherche à réaliser dans ces nitrières toutes les circonstances qui paraissent favorables à la production du nitre; des matières végétales et animales, des sels alcalins et calcaires s'y trouvent exposés pendant longtemps à l'air humide.

Jusqu'à présent les nitrières artificielles n'ont pas donné en France de résultats satisfaisants; mais on les exploite avec succès en Moravie, en Suède et en Prusse.

3° En France on extrait toujours le nitre des matériaux salpêtrés qui, indépendamment du nitre, contiennent des azotates de chaux et de magnésie. D'après M. Gay-Lussac, les plâtras salpêtrés de Paris contiennent environ 5 pour 0/0 d'azotates.

La partie soluble des matériaux salpêtrés présente en général la composition suivante :

Nitre.	25
Azotate de chaux.	33
Azotate de magnésic	5
Sel marin	5
Autres sels.	32
	100

M. Kuhlmann a également trouvé dans les matériaux salpêtrés une quantité notable d'azotate d'ammoniaque.

L'opération qui a pour but de transformer les azotates de chaux et de magnésie en azotate de potasse porte le nom de *saturation des liqueurs*.

Les eaux de lavage des matériaux salpêtrés, contenant des azotates de chaux et de magnésie, sont mélangées avec du carbonate de potasse, qui forme des carbonates de chaux et de magnésie insolubles et de l'azotate de potasse soluble. Dans cette réaction l'azotate d'ammoniaque est aussi décomposé en azotate de potasse et en carbonate d'ammoniaque qui se dégage pendant la concentration des liqueurs.

Il est souvent plus économique d'employer du sulfate de potasse pour décomposer les azotates de chaux et de magnésie; mais comme le sulfate de potasse n'agirait pas sur l'azotate de magnésie, à cause de la solubilité du sulfate de magnésie, on commence par transformer l'azotate de magnésie en azotate de chaux, en ajoutant dans la liqueur un lait de chaux qui précipite la magnésie. La chaux réagit également sur l'azotate d'ammoniaque, en dégage l'ammoniaque et forme de l'azotate de chaux.

On emploie aussi dans le même but des mélanges de parties égales de-

sulfate de soude et de chlorure de potassium. Le sulfate de soude forme d'abord du sulfate de chaux insoluble et de l'azotate de soude ; ce dernier sel est alors décomposé par le chlorure de potassium , donne du chlorure de sodium qui se précipite en premier lieu , et de l'azotate de potasse qui reste dans les eaux-mères et que l'on retire par cristallisation.

Lavage des matériaux salpêtrés.

Pour laver facilement les matériaux salpêtrés, on commence d'abord par les concasser et on les passe à la claie : on les mélange ensuite à des cendres ou à toute autre substance contenant du carbonate de potasse destiné à opérer *la saturation des liqueurs*.

On introduit les matériaux mélangés et concassés dans des tonneaux défoncés d'un côté, reposant sur le fond qui leur reste et placés au-dessus d'une rigole nommée *recette*.

On y verse une quantité d'eau qui représente en volume la moitié des substances solides ; elle y séjourne dix heures, après ce temps on la laisse écouler ; les plâtres en retiennent la moitié.

Si la liqueur que l'on retire marque 3° à l'aréomètre, les substances solides sont encore assez riches pour être soumises à un second lavage ; on verse alors dans les tonneaux une quantité d'eau qui représente la moitié du volume de la première eau, et on lessive jusqu'à ce que les liqueurs ne marquent que un demi degré à l'aréomètre ; ces eaux sont rejetées sur de nouveaux matériaux salpêtrés et deviennent plus riches en salpêtre ; on convertit ainsi les eaux *de lavage* en *eaux faibles*, les eaux faibles en *eaux fortes* et les eaux fortes en *eaux de cuite*.

Ces dernières eaux doivent marquer environ 12° à l'aréomètre : on procède alors *à la cuite*.

Cuite. L'évaporation des eaux salpêtrées, qui porte le nom de *cuite*, se fait dans de grandes chaudières en fonte ou en cuivre.

Les liqueurs en se concentrant laissent déposer du carbonate de chaux, du sulfate de chaux et des matières animales que l'on nomme *boues*. Pendant cette concentration il se manifeste une forte odeur ammoniacale.

Boues. Les bouillons ramènent les boues de la circonférence de la chaudière, au centre : aussi peut-on les enlever facilement en plaçant dans la chaudière à quelque distance du fond, un chaudron dans lequel viennent se rendre les dépôts insolubles.

Lorsque la liqueur arrive à un certain point de concentration, elle laisse cristalliser des chlorures de potassium et de sodium, qui ne sont pas à beaucoup près aussi solubles que le nitre dans l'eau bouillante : on enlève ces sels avec des écumoirs ; le dépôt de chlorures se fait en général au moment où la liqueur marque 42° au pèse-sel ; on doit pousser l'évaporation jusqu'à 45°. A ce terme on arrête l'évaporation, et l'on reconnaît que l'évaporation a été conduite assez loin, quand une goutte de la disso-

lution se solidifie lorsqu'on la met sur un corps froid. La liqueur est alors portée au cristalliseur, et au moment où elle cristallise, on l'agite avec des machines en bois.

On obtient ainsi un salpêtre brut cristallisé en petites aiguilles, qui porte le nom de salpêtre de *première cuite*.

Ce premier travail se fait en France par des salpêtriers patentés, qui n'ont pas le droit de raffiner le salpêtre. Le salpêtre brut est livré en cet état aux ateliers du gouvernement; il contient environ 25 centièmes de corps étrangers; on le purifie en le soumettant à l'opération du *raffinage*.

Raffinage du salpêtre.

Pour raffiner le salpêtre, on dissout à chaud le sel brut dans son poids d'eau; on clarifie la liqueur avec du sang de bœuf, qui forme des écumes que l'on enlève avec soin, et l'on fait cristalliser. Cette opération donne le salpêtre de *seconde cuite*.

Ce salpêtre n'est pas encore assez pur pour la fabrication de la poudre; on doit le soumettre à une troisième cristallisation, qui donne le salpêtre de *troisième cuite*, le seul qui soit employé pour faire de la poudre.

Dans la cristallisation du salpêtre, on a soin d'agiter continuellement la dissolution au moment où elle cristallise, afin que le sel se dépose en petits cristaux qui se purifient plus facilement que les gros.

Pour enlever aux cristaux de salpêtre l'eau-mère chargée de sels étrangers dont ils sont imprégnés, on les traite par une eau saturée d'azotate de potasse, qui dissout les chlorures, les sulfates, etc., et laisse le nitre pur.

Essai du Salpêtre.

Cet essai est fondé sur la propriété que possède l'eau saturée d'azotate de potasse de dissoudre les sels étrangers qui sont mêlés au salpêtre, sans agir d'une manière bien sensible sur ce dernier sel. Ce mode d'essai a été proposé en 1789 par Riffault et a reçu depuis divers perfectionnements. On l'exécute dans les raffineries du gouvernement en prélevant sur la quantité de salpêtre à essayer un échantillon moyen du poids de 400 grammes, qu'on traite dans un vase en verre à large ouverture, par 500 centimètres cubes d'une dissolution aqueuse saturée d'azotate de potasse pur. Après quelques minutes d'agitation, on jette la masse entière sur un grand filtre sans plis, et on la lave avec 250 nouveaux centimètres cubes de la même dissolution nitrée, en ayant le soin de réunir sur le filtre, au moyen de cette liqueur, l'azotate de potasse qui adhère au vase.

Le salpêtre bien égoutté est séché sur un bain de sable à une température d'environ 100°; la perte de poids qu'il a éprouvée indique la proportion des matières étrangères qu'il contenait.

Ce mode d'essai ne donne pas toutefois le titre du salpêtre avec une très grande exactitude, parce que d'une part les matières terreuses, dont la

proportion s'élève souvent à 1 et 2 centièmes, restent dans le salpêtre d'épreuve, et que d'une autre part les sels solubles contenus dans le nitre brut agissent plus ou moins sur l'échantillon d'essai et sur la liqueur saturée.

Ainsi le sel marin détermine la dissolution d'une certaine quantité de salpêtre et diminue son titre, tandis que le chlorure de potassium élève le titre en produisant, au moment de sa dissolution, la précipitation d'une certaine quantité de nitre qui s'ajoute à l'échantillon d'essai.

Il faut joindre aussi à ces causes d'erreur, les incertitudes qui tiennent à des variations de température qui peuvent se produire pendant l'analyse et faire varier la solubilité des sels; on les corrige, il est vrai, mais incomplètement, en traitant dans les mêmes circonstances que l'échantillon à essayer, 400 grammes de nitre par 750 centimètres cubes d'une dissolution saturée du même sel, et en appréciant la perte ou l'augmentation de poids que ces 400 grammes ont éprouvées à la fin des épreuves.

En général, l'essai à l'eau saturée indique un titre de 1 à 3 centièmes trop élevé: aussi la régie ajoute-t-elle toujours deux centièmes au déchet subi par le salpêtre d'épreuve; en d'autres termes, elle diminue de 2 centièmes le titre de l'azotate de potasse qui a été soumis à l'essai.

Outre la méthode que nous venons d'indiquer, il en existe deux autres pour analyser l'azotate de potasse.

La première consiste à transformer le nitre en carbonate de potasse en le calcinant avec du charbon, et à apprécier, au moyen de l'acide sulfurique normal, le titre du carbonate de potasse, qui sert ensuite à calculer la proportion d'azotate de potasse pur contenue dans le salpêtre que l'on examine. Ce procédé est dû à M. Gay-Lussac. (Voir *Alcalimétrie*.)

La seconde méthode consiste à déterminer la quantité d'azotate de potasse nécessaire pour faire passer un poids connu de fer dissous dans l'acide chlorhydrique, de l'état de protochlorure à l'état de perchlorure de fer.

L'expérience directe a prouvé que pour porter au maximum de chloruration 2 grammes de fer pur (fils de clavecin), préalablement dissous dans 80 à 100 grammes d'acide chlorhydrique fumant, il faut employer une quantité de nitre pur représentée en moyenne par $1^{\text{er}}, 216 : (6\text{FeCl} + \text{KO}, \text{AzO}^5 + 4\text{HCl} = 4\text{HO} + \text{KCl} + \text{AzO}^2 + 3\text{Fe}^2\text{Cl}^3)$. Si le nitre n'est pas pur en le pesant sous le poids de $1^{\text{er}}, 216$ et en le traitant par 2 gr. de fer dissous dans l'acide chlorhydrique, il restera dans la liqueur une certaine quantité de protochlorure de fer dont la proportion correspond aux substances étrangères contenues dans le nitre. On déterminera l'excès de protochlorure de fer avec une liqueur titrée d'hypermanganate de potasse. (Voir *les essais de fer par le procédé de M. Margueritte*)

Supposons un essai de salpêtre brut.

On dissout dans 100 grammes d'acide chlorhydrique 2 grammes de

fil de clavecin; on y ajoute, soit en cristaux, soit en dissolution, 1,216 de nitre; on ferme rapidement le matras avec un bouchon de liège portant un petit tube de verre effilé, et on maintient le mélange à l'ébullition pendant 5 à 6 minutes. Après ce temps, il n'existe plus d'azotate dans la liqueur; la dissolution est alors colorée en jaune.

On verse cette liqueur dans un grand ballon de la capacité d'environ un litre et demi, qu'on remplit aux $\frac{2}{3}$ avec les eaux de lavage du matras. On détermine, avec la dissolution titrée de caméléon, la proportion du fer restée à l'état de protochlorure. Supposons qu'un essai préalable ait appris que 30 centimètres cubes d'une dissolution de caméléon représentent la quantité de cette dissolution qu'il faut employer pour peroxyder un gramme de fer; supposons de plus que pour terminer la peroxydation du fer laissé par le nitre, il ait fallu 5 centimètres cubes de la même dissolution; la proportion suivante indique à quelle quantité de fer au minimum correspondent les 5 centimètres cubes de liqueur employée.

$$30 : 1,000 :: 5 : x$$

$$x = 0,1666.$$

On retranche donc de 2^{gr},0000 de fer soumis à la perchloruration, 0,1666, et le reste 1,8334 donne la quantité de fer portée au maximum par 1,216 du nitre soumis à l'analyse.

La proportion suivante fait connaître la quantité d'azotate de potasse pur contenu dans 1,216 du nitre essayé.

$$2,000 : 1,216 :: 1,8334 : x$$

$$x = 1,1147.$$

En divisant 1,1147 par 1,216, le quotient exprime le titre centésimal du nitre:

$$\frac{1,1147}{1,216} = 91,66.$$

Le salpêtre soumis à l'expérience contenait donc :

Azotate de potasse pur.	91,66
Matières terreuses, chlorures de sodium et de potassium, sulfates, eau, etc..	8,34
	100,00

Cette méthode d'analyse comporte une exactitude de 2 à 3 millièmes; mais comme elle est exclusivement fondée sur l'action oxidante de l'acide azotique, elle suppose que l'azotate sur lequel on opère n'est pas mêlé à d'autres azotates. Si le salpêtre contenait de l'azotate de soude, ce qui, du reste, est très rare, le procédé précédent ne serait plus applicable. On pourra l'employer avec avantage à l'analyse de l'azotate de soude naturel (azotate du Pérou); elle peut aussi servir à doser de l'acide azotique faible ou des mélanges d'acide azotique et d'acide sulfurique (Pelouze).

Théorie de la nitrification.

Nous avons dit que le nitre se trouve tout formé dans les matériaux salpêtrés. On le trouve aussi en abondance dans certains terrains ; et il existe dans plusieurs plantes telles que la bourrache, la buglose, la pariétaire, la ciguë, le tabac, le soleil, etc.

Plusieurs chimistes se sont occupés de la théorie de la nitrification ; elle laisse aujourd'hui peu d'incertitudes : nous présenterons ici la théorie de la nitrification qui s'accorde le mieux avec les observations de MM. Gay-Lussac, Liebig et Kuhlmann.

On sait que, d'après les expériences de Cavendish, l'acide azotique se forme lorsqu'un mélange d'azote et d'oxygène est soumis à l'influence d'une étincelle électrique en présence de l'eau ou d'un alcali, et que l'acide azotique prend naissance lorsque l'ammoniaque et l'oxygène passent à une température d'un rouge sombre sur de la mousse de platine : $AzH^3 + O^s = AzO^s, 3HO$.

Nous rappellerons aussi que Th. de Saussure a démontré que, dans certains cas, les substances organiques en décomposition peuvent agir comme la mousse de platine, et déterminer des réactions chimiques par leur seule présence : c'est ainsi que du fumier, introduit dans un mélange d'hydrogène et d'oxygène, détermine la combinaison des deux gaz, et forme de l'eau.

Les faits qui précèdent peuvent rendre compte des principaux modes de production du nitre.

En effet, l'expérience de Cavendish peut d'abord expliquer la formation de ce sel dans les circonstances où il n'existe pas de substances animales pouvant fournir l'azote de l'acide azotique. L'oxygène et l'azote de l'air se combinent sous l'influence de l'électricité atmosphérique, en présence des carbonates alcalins et calcaires, pour former des azotates.

Mais les cas de formation de nitre en l'absence de toute substance azotée sont les plus rares, et il paraît démontré que le salpêtre prend ordinairement naissance lorsque des eaux tenant en dissolution ou en suspension des substances animales séjournent sur des corps divisés qui contiennent des carbonates alcalins ou calcaires.

Alors la production du nitre est facile à expliquer : l'azote que contiennent les substances organiques se change d'abord en ammoniaque, qui, en présence de l'air et sous l'influence des corps divisés et des substances animales agissant comme la mousse de platine, est transformée en acide azotique ; cet acide décompose les carbonates alcalins et calcaires, et forme des azotates de chaux et de potasse.

L'azotate d'ammoniaque qui existe en petite quantité dans l'air joue aussi un rôle important dans la nitrification ; d'après les observations de M. Kuhlmann, les deux éléments de ce sel peuvent concourir à la for

mation du nitre. En effet, l'azotate d'ammoniaque, en présence des carbonates calcaires et magnésiens, produit par double décomposition des azotates de chaux et de magnésie et du carbonate d'ammoniaque : la base de ce dernier sel, subissant à son tour l'action oxidante de l'air en présence des corps poreux, se trouve transformée en acide azotique, qui peut agir de nouveau sur les carbonates, et former une nouvelle quantité de nitre.

On voit qu'il existe des relations incontestables entre trois grands phénomènes naturels, qui sont la décomposition des substances organiques, la nitrification, et la fertilisation des terres. En effet, toute matière organique que l'on abandonne à l'air se décompose complètement, l'azote qu'elle contient se dégage à l'état de carbonate d'ammoniaque, qui, se répandant d'abord dans l'air, est continuellement ramené par les pluies à la surface de la terre. Là, une partie du carbonate d'ammoniaque se trouve absorbée par la végétation, et contribue à la fertilité du sol, et l'autre se change en azotate d'ammoniaque, sous l'influence simultanée de l'oxygène de l'air, des corps poreux et des substances organiques en décomposition. L'azote des substances organiques peut donc se transformer alternativement en ammoniaque ou en acide azotique, suivant qu'il se trouve placé sous des influences hydrogénantes ou oxigénantes.

POUDRE A TIRER.

COMPOSITION DE LA POUDRE.

La poudre est un mélange intime de nitre, de soufre et de charbon. On en distingue trois espèces principales, la poudre de guerre, la poudre de chasse et la poudre de mine.

La poudre de chasse fabriquée dans les poudreries de l'État est formée de :

Nitre.	78,0
Charbon.	12,0
Soufre.	10,0
	<hr/>
	100,0

La poudre de mine contient :

Nitre.	62
Charbon.	18
Soufre.	20
	<hr/>
	100

Le dosage des poudres de guerre est à peu près le même dans tous les

pays. On conçoit qu'il n'y ait que de faibles différences dans la composition d'une substance qui, comme la poudre, doit remplir certaines conditions invariables.

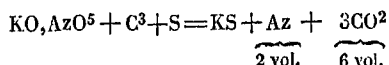
Le tableau suivant fait connaître la composition des poudres de guerre employées dans les différents pays :

	NITRE.	CHARBON.	SOUFRE.
France	} 75,00	12,50	12,50
Prusse			
États-Unis d'Amérique			
Angleterre	75,00	15,00	10,00
Russie	73,78	13,59	12,63
Autriche	76,00	11,50	12,50
Espagne	76,47	10,78	12,75
Suisse (poudre ronde)	76,00	14,00	10,00
Hollande	70,00	16,00	14,00
Suède	75,00	9,00	16,00
Chine	75,00	14,40	9,60

Propriétés de la poudre.

On sait que la poudre s'enflamme facilement sous l'influence de la chaleur, et qu'elle développe presque instantanément un volume considérable de gaz qui agit alors comme un ressort énergétique.

Il est facile de se rendre compte de l'effet dynamique de la poudre, et de la grande quantité de gaz qu'elle produit; supposons en effet que l'on soumette à une température élevée un mélange de salpêtre, de soufre et de charbon, la formule suivante démontre que dans cette combustion il se forme du sulfure de potassium et une quantité de gaz considérable.



Il serait possible d'augmenter la quantité de gaz en introduisant dans la poudre assez de charbon pour transformer en oxide de carbone tout l'acide carbonique qui doublerait alors de volume; mais on diminuerait beaucoup la chaleur produite par la détonation, et nous verrons plus loin que la température, au moment de la combustion, exerce une grande influence sur l'effet dynamique de la poudre.

La formule $\text{KO, AzO}^5 + \text{C}^3 + \text{S}$ correspond aux nombres suivants :

Nitre	74,75
Charbon	13,34
Soufre	11,87

En comparant ces nombres théoriques avec les nombres donnés par la pratique, on reconnaît qu'ils se confondent presque exactement; en effet, la poudre de guerre a pour composition :

POUDRE A TIRER.

Nitre.	75
Charbon.	12,5
Soufre.	12,5

On pourrait donc considérer la poudre à tirer comme un mélange à proportions définies, dont la combustion doit donner naissance à un équivalent de sulfure de potassium, à 2 volumes d'azote et 6 volumes d'acide carbonique. Mais les produits de la combustion de la poudre ne sont pas aussi simples; il se forme, indépendamment de ces trois corps, de l'oxide de carbone, de l'acide sulfhydrique, de l'hydrogène carboné, du sulfure de carbone, du sulfate et du carbonate de potasse, du cyanure de potassium et de la vapeur d'eau.

Les proportions des corps employés dans le dosage de la poudre n'influent pas seules sur le volume des gaz développés au moment de la combustion; l'état physique d'une poudre exerce aussi une grande influence sur ses effets balistiques: il est donc utile de déterminer avec soin les propriétés physiques de la poudre. On doit à M. Piobert des considérations importantes sur les propriétés et les effets de la poudre, que nous reproduirons ici en partie.

La poudre doit présenter une dureté assez grande pour que le frottement et le choc que les grains éprouvent pendant les transports et dans la confection des munitions, ne produisent pas des quantités de poussier nuisible à la rapidité de l'inflammation de la poudre.

Une bonne poudre doit être assez dure pour ne pas s'égrener sous le doigt, et ne pas salir le dos de la main.

Lorsque les grains de poudre n'ont point éprouvé un lissage, le plus léger frottement suffit pour détacher une quantité considérable de pulvérin qui diminue beaucoup l'effet balistique de la poudre.

Le lissage enlève les aspérités des grains et leur donne du lustre et du poli en durcissant leur surface: toutefois, le lissage ne doit pas être trop prolongé, parce que le grain deviendrait moins facile à enflammer et ne serait plus homogène, surtout si le lissage avait été opéré sur un grain très humide.

Le grenage peut faire varier les qualités d'une poudre: en comparant de la poudre grenée et de la poudre en masse, on reconnaît que la poudre grenée s'enflamme presque instantanément, parce que la flamme pénètre dans les interstices existant entre les grains, tandis que la poudre en masse brûle lentement et par couches. Une poudre en masse placée dans une arme ferait *long feu*.

La grosseur du grain doit être appropriée à la nature de l'arme; dans les petites armes, on emploie toujours des poudres à grains fins.

La grosseur des grains varie avec les espèces de poudre et leur mode de fabrication.

Nous indiquerons ici le nombre de grains contenus dans un gramme de différentes poudres.

Poudre de guerre	{	à canon fabriquée par le procédé des pilons. . . .	388	
		à mousquet — pilons. . . .	2023	
Poudre de chasse	{	fine . . . {	— pilons. . . .	12880
			— tonnes. . . .	14840
		superfine. }	— pilons. . . .	27234
			— tonnes. . . .	29800
			— meules. . . .	41400
royale. . }	— tonnes. . . .	58550		
	— meules. . . .	48500		

Le grain de la poudre de guerre doit être anguleux, dur et sec; la grosseur varie de 2^{mm},5 à 1^{mm},4 pour la poudre à canon, et de 1^{mm},4 à 0^{mm},6 pour la poudre à mousquet. Le grain doit résister à une pression modérée, et ne pas laisser de poussière lorsqu'on le fait glisser sur la main. La densité apparente de la poudre, prise au *gravimètre*, doit être au moins de 0^k,800 pour la poudre à canon, et de 0^k,790 pour la poudre à mousquet; on appelle gravimètre une mesure d'un décimètre cube, que l'on remplit au moyen d'un entonnoir qui s'y adapte, et qui verse la poudre d'une manière uniforme. Le poids du litre de poudre, non tassée, que contient cette mesure est la densité gravimétrique.

Le grain de la poudre de chasse fine doit être dur, anguleux, bien égalisé et lissé: sa grosseur est comprise entre un millimètre et un demi-millimètre; pour la poudre superfine, entre un demi-millimètre et un quart de millimètre; pour la poudre royale, entre 0^{mm},25 et au-dessous. La densité gravimétrique doit être de 0^k,900 au moins pour les trois espèces de poudre de chasse.

Le grain de la poudre de mine est semblable au grain à canon; on lui donne quelquefois un certain degré de lissage; la plus grande partie de la poudre de mine qu'on fabrique depuis quelques années est ronde; on l'essaie au mortier-épreuve; la charge est la même que pour la poudre de guerre, la portée est au moins de 190 mètres; la vitesse initiale serait de 300 mètres seulement, si on la déterminait au pendule.

La densité exerce beaucoup d'influence sur les qualités d'une poudre. Les poudres denses s'enflamment moins facilement que lorsqu'elles sont légères et poreuses, et donnent moins de déchet dans le transport.

Les poudres qui émettent leur gaz trop rapidement sont nommées *brisantes*; elles portent une grande partie de leur effet sur les parois de l'arme, qu'elles peuvent faire éclater sans que leur puissance balistique s'accroisse dans une proportion considérable. Elles ont sous ce rapport de l'analogie avec les fulminates de mercure et d'argent, et avec l'or fulminant.

Les causes qui contribuent à rendre les poudres brisantes sont l'em-

ploi d'un charbon trop inflammable, la légèreté du grain, ou le défaut de pression dans le mélange intime de nitre, de soufre et de charbon.

Un charbon de bois dur donne des poudres peu inflammables.

Une bonne fabrication doit donc observer un certain rapport entre l'état du charbon, la densité de la poudre et la grosseur du grain.

Le même mélange de nitre, de soufre et de charbon produit une poudre de bonne qualité, ou bien une poudre brisante, suivant la grosseur, la forme, la densité du grain. C'est en faisant varier ces diverses conditions que l'on obtiendra une poudre d'une qualité voulue.

La meilleure poudre est celle qui s'enflamme complètement avant que le projectile soit sorti de l'arme, et dont la combustion se fait successivement à mesure que le projectile se déplace.

La poudre détone lorsqu'elle est enflammée par une étincelle électrique, un choc violent, le contact d'un corps en ignition ou par une chaleur d'environ 300° : la flamme de l'alcool ou celle de l'hydrogène ne suffisent pas toujours pour produire l'inflammation de la poudre.

La poudre s'enflamme dans un briquet pneumatique avant que le volume de l'air soit réduit à un douzième du volume primitif.

Une bonne poudre doit brûler rapidement sans laisser de résidu appréciable sur une feuille de papier qu'elle ne doit pas enflammer.

On a cru pendant longtemps que le choc du fer contre un corps très dur pouvait seul enflammer la poudre; mais l'expérience a montré que les chocs du cuivre contre le cuivre, du fer contre le marbre, pouvaient également la faire détouer.

Le choc d'une balle de plomb lancée par un fusil enflamme la poudre placée contre le plomb ou même le bois.

Différentes causes peuvent favoriser ou retarder l'inflammation de la poudre; les poudres humides brûlent toujours plus lentement que les poudres sèches; les poudres anguleuses s'enflament plus rapidement que les poudres rondes; les poudres non lissées sont plus inflammables que les poudres lissées.

La poudre ne s'enflamme que lorsqu'on la porte subitement à une température rouge; si on la soumet à l'action d'une chaleur dont l'intensité augmente progressivement, le soufre qu'elle contient fond et se sépare du mélange. On peut même distiller le soufre en chauffant la poudre dans le vide.

Le charbon ayant la propriété d'absorber l'humidité en raison de sa porosité, la poudre, quelle qu'en soit la qualité, ne peut être conservée parfaitement sèche, même dans les meilleurs magasins: l'eau en pénétrant dans le grain de la poudre fait varier ses effets balistiques, détermine l'efflorescence du salpêtre à la surface du grain, détruit l'intimité du mélange et l'agrégation des composants.

Les poudres fabriquées avec du salpêtre pur absorbent l'humidité

avec d'autant plus de rapidité et en quantité d'autant plus grande, qu'elles contiennent plus de charbon et qu'elles ont plus de poussier : l'absorption de l'humidité est plus grande pour les poudres fabriquées avec du charbon roux, que pour celles qui sont faites avec du charbon noir.

Dans les magasins secs, les poudres ordinaires contiennent 0,5 à 0,6 p. 0/0 d'humidité quand le salpêtre est très pur; lorsque la poudre est exposée pendant plusieurs mois dans des lieux très humides, elle absorbe une quantité d'humidité beaucoup plus grande.

En général, la poudre à grains très fins absorbe l'humidité plus rapidement que la poudre à gros grains.

Le résidu solide de la combustion de la poudre forme dans l'arme une crasse qui augmente d'épaisseur à chaque coup. Cet inconvénient est très grave surtout pour la poudre de chasse et la poudre de mousqueterie et ne permet pas de faire un feu un peu vif pendant un certain temps.

La quantité de crasse que produit une poudre dépend de la pureté de ses composants et de leurs proportions. Un excès de soufre, une trituration incomplète, sont des causes d'encrassement; le degré de siccité et la rapidité de la combustion exercent aussi une grande influence sur l'encrassement.

Les poudres à très gros grains ou les poudres employées humides laissent en brûlant beaucoup de crasse.

Les produits de la détonation de la poudre sont solides et gazeux.

Les produits solides sont, comme nous l'avons dit précédemment, du sulfure de potassium, du sulfate et du carbonate de potasse, du cyanure de potassium; ces différents corps se trouvent en grande partie entraînés et même volatilisés par la haute température qui résulte de la détonation de la poudre.

On a essayé de déterminer la nature des gaz provenant de la combustion de la poudre, en tassant de la poudre dans une petite cartouche en cuivre, l'enflammant, et la portant ensuite sous une cloche remplie de mercure : on obtient ainsi un mélange gazeux formé principalement d'acide carbonique, d'azote et d'oxide de carbone. Toutefois nous ferons observer que les gaz qui se produisent ainsi ne peuvent être comparés à ceux qui prennent naissance dans les armes, parce que les conditions de combustion ne sont pas les mêmes.

M. Gay-Lussac a analysé les gaz de la poudre en faisant tomber de la poudre grain à grain dans un tube incandescent; il a trouvé que ces gaz étaient formés de 53 parties d'acide carbonique, 5 d'oxide de carbone, et 42 d'azote.

M. Chevreul en faisant brûler, sous une cloche pleine de mercure, de la poudre de guerre pulvérisée et tassée dans un petit tube de cuivre, a trouvé pour 100 p. de gaz, en volumes :

POUDRE A TIRER.	
Acide carbonique.	45,41
Azote.	37,53
Gaz nitreux.	8,40
Hydrogène sulfuré.	0,59
Hydrogène carboné.	3,50
Oxide de carbone.	4,87
	100,00

Ces gaz contenaient en outre une certaine quantité de vapeur d'eau.

La quantité de gaz que produit la poudre en brûlant est sujette à des variations dont la cause n'a pas encore été bien appréciée; théoriquement la quantité de gaz produit par la combustion de la poudre devrait être de 35 litres environ par 100 gr. de poudre à la température de 0° et à la pression de 0,76.

Un litre de poudre pesant 900 grammes a donné à M. Gay-Lussac 450 litres de gaz, supposés à la pression de 0^m,76 et à la température de zéro.

Au moment où l'explosion a lieu, les gaz se trouvant portés à une température très élevée qui les dilate considérablement, on peut admettre qu'un volume de poudre donne en brûlant au moins 2000 volumes de gaz.

La température produite au moment de l'explosion est très élevée, elle doit être évaluée à plus de 1200°. Elle est suffisante pour faire fondre l'or, les pièces de monnaie, le cuivre rouge; elle ne détermine pas la fusion du platine.

Pour que cette température ait tout son effet, il faut que la combustion de la poudre se fasse très rapidement, afin que la chaleur agisse sur le mélange gazeux, le dilate et augmente ainsi sa force élastique.

Nous allons maintenant indiquer les conditions que doivent présenter les différentes substances qui entrent dans la composition de la poudre.

NITRE.

Ce corps est toujours livré aux poudreries françaises par les raffineries de l'État, dans un état de pureté presque absolue; il ne doit jamais contenir plus de 3 millièmes de sels étrangers.

En France, on emploie le nitre en petits cristaux; en Angleterre, on donne la préférence au nitre fondu, qui se laisse pulvériser plus facilement et se conserve mieux.

SOUFRE.

On emploie en France le soufre distillé, et recueilli en masses dans des barils, où on le coule pendant qu'il est liquide. Le soufre fondu est préféré à la fleur de soufre, qui n'est jamais pure, et contient une certaine quantité d'acide sulfurique et d'acide sulfureux. Tout le soufre destiné à la fabrication des diverses espèces de poudres provient de la raffinerie de Marseille.

CHARBON.

Le choix et la préparation du charbon sont d'une grande importance dans la fabrication de la poudre.

Tous les bois ne sont pas également propres à fournir du charbon pour la poudre.

Le bois de bourdaine est presque exclusivement employé en France pour la fabrication du charbon destiné aux poudres de guerre et de chasse. Les bois de bourdaine, de peuplier, d'aune, de tremble, de tilleul et de saule, sont à peu près également propres à la fabrication du charbon qui doit entrer dans la composition de la poudre de mine. Au besoin, les charbons de ces diverses espèces de bois serviraient pour toutes les poudres.

On coupe les pousses de bourdaine lorsqu'elles ont cinq ou six ans au plus, on leur enlève l'écorce, qui laisse en brûlant plus de cendre que l'aubier, et on choisit les brins dont le diamètre varie entre 0^m,015 et 0^m,030.

Le charbon est préparé en *fosses* ou en *vases clos*.

Dans la carbonisation en fosses, on établit une fosse de 3 mètres de long et 12 décimètres de profondeur, dont les parois sont en briques; on y introduit des bottes de bois du poids de 15 kilogrammes, soutenues par une perche longitudinale, en laissant dans la fosse un vide que l'on remplit avec des branchages. On y met le feu, qui bientôt se répand dans la masse, et détermine l'affaissement du bois. A mesure que le vide se produit, on le remplit avec de nouvelles bottes de bois, de manière à combler la fosse.

Quand la combustion ne s'opère plus avec flamme, on considère la carbonisation comme achevée; pour arrêter la combustion, on recouvre la fosse d'une couverture ou d'un couvercle de tôle mouillée, puis d'une certaine quantité de terre. La fosse ne peut être vidée qu'au bout de deux ou trois jours après que le feu est éteint: sans cette précaution, le charbon encore chaud s'enflammerait à l'air.

Ce procédé donne du charbon qui a besoin d'être trié avec le plus grand soin, pour en séparer les corps étrangers, et les parties mal cuites que l'on nomme *brûlots* ou *fumerons*.

Le rendement en charbon propre à la fabrication de la poudre est de 20 p. 100.

Les parois des fosses qui sont en briques se dégradent rapidement. La direction des poudres a adopté des chaudières en fonte, sur lesquelles on place un couvercle en tôle pour étouffer le feu. C'est ainsi qu'on prépare maintenant tout le charbon destiné aux poudres de guerre.

Carbonisation en vases clos.

Cette carbonisation s'opère en chauffant le bois dans des cylindres en fonte, semblables à ceux qui servent à produire le gaz de l'éclairage.

Les matières volatiles se dégagent par un tube, qui les mène dans une cheminée. Cette distillation se fait à une température qui n'atteint jamais le rouge. Elle doit être conduite lentement lorsqu'on veut préparer du charbon pour la poudre de choix : la distillation du bois, pour la poudre royale, dure environ douze heures. On obtient ainsi du *charbon roux*. C'est un charbon qui contient beaucoup d'hydrogène et d'oxygène, et qui est plutôt du bois torréfié réduit à l'état de fumeron, que du charbon pur. Le charbon roux ne contient pas au-delà de 70 à 72 p. 100 de carbone.

100 parties de bois sec donnent environ 40 parties de charbon roux.

Le prix de revient de ce dernier charbon est moins élevé que celui du charbon de fosse ou de chaudière. Si l'on a conservé en France l'ancien procédé des fosses, c'est que l'on a remarqué que les premières poudres de guerre, faites avec du charbon distillé, détérioraient les bouches à feu plus promptement que les poudres anciennes. A la suite de ces essais, qui inspirèrent des craintes pour la conservation du matériel de l'artillerie, le conseil supérieur de cette arme décida qu'on devait abandonner pour les poudres de guerre tous les nouveaux procédés, qui paraissaient donner aux poudres une énergie dépassant la limite de résistance des canons (1).

On a fabriqué dans ces dernières années du charbon à la vapeur, par un moyen analogue à celui employé pour revivifier le noir animal dans les raffineries de sucre. On fait arriver un courant de vapeur d'eau à une haute température sur le bois renfermé préalablement dans un vase muni de tubes d'introduction et de dégagement. Ce courant est réglé par le jeu d'un robinet qui permet d'arrêter la carbonisation au point où on le désire. Ce procédé est en usage à la poudrerie de Welteren, en Belgique.

FABRICATION DE LA POUDRE.**POUDRES DE GUERRE.**

Les poudres de guerre fabriquées par l'État se divisent en deux espèces : l'une, appelée *Poudre à canon*, est destinée à l'artillerie ; l'autre, appelée *Poudre à mousquet*, est destinée aux armes de l'infanterie et de la cavalerie.

Ces deux variétés de poudres de guerre ont la même composition et le

(1) A l'époque où ces expériences furent faites, on changea non seulement le mode de préparation du charbon, mais encore les procédés de fabrication de la poudre : aussi plusieurs officiers d'artillerie pensent-ils que la détérioration des armes qui a été constatée n'est peut-être pas due à l'état du charbon entrant dans la confection des poudres, mais plutôt au mode de fabrication des poudres soumises aux essais.

même dosage, et passent par les mêmes manipulations : le grain seul, moins gros pour la poudre à mousquet, en fait toute la différence.

Nous décrivons la fabrication de la poudre, 1° par le procédé des pilons, 2° par le procédé des meules.

PROCÉDÉ DES PILONS.

Le mélange des trois éléments de la poudre s'effectue au moyen des pilons dans des mortiers en bois. Ce procédé de trituration est très ancien. Quoiqu'il ne donne pas un mélange aussi intime que les nouveaux procédés qui sont employés pour faire les poudres de chasse, on y est revenu pour les poudres de guerre, à cause des dégradations que l'on a signalées dans les canons en bronze chargés avec des poudres faites par les nouveaux procédés de trituration.

Les moulins à pilons de la poudrerie d'Angoulême se composent de deux batteries séparées de six pilons chacune, mises en mouvement par une même roue hydraulique. Dans d'autres poudreries, chaque moulin se compose de deux batteries de 8 ou de 10 pilons chacune (pl. 17, fig. 6).

Les pilons sont formés de pièces de bois de hêtre du poids de 20 kilog. environ, garnies à leur extrémité d'une boîte métallique pyriforme, pesant 20 kilog., qui est fabriquée avec un alliage de cuivre et d'étain dans la proportion de 80 de cuivre pour 20 d'étain.

Ces pilons battent 55 coups à la minute, et tombent d'une hauteur de 0^m,40 environ. Les mortiers sont creusés dans une forte pièce de bois de chêne, que l'on nomme *pile* à mortiers. Chaque pilon fabrique 10 kilog. de poudre par jour : chaque moulin en fabrique donc 120 kilog. Ces moulins étant au nombre de 7, produisent 840 kilog. de poudre par jour.

La mise en composition commence par le battage du charbon : le charbon, prenant feu quelquefois spontanément, il serait imprudent de le faire triturer en présence d'un mélange explosible. Le soufre même n'est introduit dans les mortiers que préalablement pulvérisé et tamisé. Cette pulvérisation s'opère dans des tonnes de trituration dont il sera parlé à propos de la poudre de chasse.

Lorsque le charbon a été battu pendant 20 minutes, on introduit dans chaque mortier pour 1^k,25 de charbon, 7^k,50 de salpêtre, et 1^k,25 de soufre. Les trois matières sont triturées ensemble, incorporées et comprimées, par un battage dont la durée est de onze heures. Ce battage est interrompu d'heure en heure par les *rechanges*, qui sont au nombre de huit. L'opération du rechange, qui a pour but de changer la matière de mortier, empêche que le *culot* de matière immobile qui se forme toujours au fond du mortier ne prenne, sous le choc du pilon, un degré d'échauffement qui serait dangereux.

Après le huitième rechange, le battage continue 2 heures sans interruption. La matière doit être humide pour prendre corps ; les arrosages se

succèdent à certaines époques du battage ; le premier, qui est fait sur le charbon, est de $0^k,75$; le deuxième, que l'on fait au commencement du battage du mélange, est de $0^k,50$; enfin les deux derniers, qui sont chacun de $0^k,25$, ont lieu après le cinquième et le septième rechange.

La matière, en sortant des pilons, est à l'état de pâte humide que l'on nomme *galette*. Cette galette, avant d'être grenée, est soumise à deux opérations préliminaires, le *guillaumage* et l'*essorage*.

La première opération a pour but de réduire la galette en petits morceaux qui facilitent son essorage. On la fait passer à travers un crible en peau appelé *guillaume*, dont les trous ont un diamètre de 8^m environ. L'ouvrier, par un mouvement de va-et-vient imprimé au crible, donne à un tourteau en bois un mouvement circulaire ; ce tourteau concasse la galette.

L'essorage consiste dans une exposition des matières à l'air et dure plus ou moins longtemps suivant l'état hygrométrique de l'atmosphère ; il a pour objet de faciliter le grenage, parce que les matières trop humides obstruent les grenoirs.

Le grenage donne à la poudre un grain uniforme. Il se fait au moyen du tourteau en bois dans des cribles en peau, dont les trous ont $2^m,40$ de diamètre pour la poudre à canon et $1^m,50$ pour la poudre à mousquet.

On élimine le fin grain ou poussier, en le faisant passer à travers des *perces* plus petites.

Après ces diverses manipulations, la poudre est soumise à la dessiccation. On la sèche en plein air quand le temps est beau ; mais le plus souvent la dessiccation se fait à la sécherie artificielle. Leséchage à l'air dure douze heures environ pour la poudre à canon et un peu moins de douze heures pour la poudre à mousquet. La durée de la dessiccation varie du reste avec la saison et la température. La couche de poudre étendue sur les draps du séchoir n'exède pas $0^m,02$ d'épaisseur.

Pour le séchage artificiel, on étend la poudre sur des draps fixés au-dessus de vastes caisses fermées, dans l'intérieur desquelles on lance de l'air chaud ; cet air chaud s'échappe à travers la couche de poudre, et se charge de son humidité.

L'air du ventilateur, avant de pénétrer dans la caisse, débouche dans un cylindre en cuivre par une multitude de petits tubes qui le traversent dans toute sa longueur. Entre ces tubes circule constamment de la vapeur d'eau ; de telle sorte que l'air, qui a pénétré froid dans le tube, est porté en sortant à une assez haute température.

La vapeur d'eau s'écoule par un tuyau placé à l'extrémité du cylindre, et se déverse dans un condenseur, dont les eaux sont ramenées dans la chaudière.

Ce mode de séchage est beaucoup plus expéditif que le premier ; il n'exige que 6 heures pour sécher une couche de $0^m,08$ d'épaisseur.

L'humidité, en se dégageant de la poudre, produit une quantité notable

de poussier, qui rendrait la poudre salissante et nuirait à ses effets dans les armes à feu.

L'époussetage est l'opération qui sépare le poussier. L'époussetage est la dernière manipulation de la poudre ; il ne reste plus alors qu'à l'essayer et ensuite à l'embariller.

Les barils de poudre contiennent les uns 50 kilog., les autres 100 kilog. Ces barils pleins de poudre sont eux-mêmes renfermés dans des barils plus grands qu'on appelle *chapes*.

POUDRES DE CHASSE.

Les poudres de chasse se divisent en trois espèces : la poudre fine, la poudre superfine et la poudre royale. Ces poudres ont la même composition et sont formées de :

Salpêtre.	78
Charbon.	12
Soufre	10
	<hr/>
	100

Ces éléments, dans quelques poudreries, sont encore incorporés par le procédé des pilons.

A Angoulême et au Bouchet, le procédé mis en usage aujourd'hui est le procédé des tonnes, qui a sur le premier l'avantage d'exiger moins de temps, moins de surveillance et aussi moins de capital fixe.

Ce procédé de pulvérisation consiste à faire tourner l'élément à pulvériser dans des tonnes avec de petites gobilles de cuivre.

Le charbon qu'on fait entrer dans la composition de la poudre de chasse fine est du charbon de bourdaine. Mais ce charbon est de deux qualités : une moitié consiste en charbon fait en plein air dans des chaudières ; l'autre moitié est obtenue par le procédé de distillation qui a été décrit précédemment.

Les tonnes de trituration sont des cylindres mobiles autour d'un axe horizontal, dont les parois sont formées de morceaux de cuir fixés à des bandes de bois ou de tôle. Dans les premières, les bandes de bois forment saillie à l'intérieur ; dans les secondes, la tôle est déformée de distance en distance de manière à présenter des convexités à l'intérieur. Ces *saillies* intérieures sont destinées à retenir les gobilles, qui, par leur chute, opèrent la trituration.

La trituration simultanée des trois éléments présenterait quelques dangers ; aussi commence-t-on par les triturer deux à deux dans les tonnes. D'une part, on triture le salpêtre avec une faible partie du charbon ; d'une autre part, le soufre est trituré avec le reste du charbon.

Aucun de ces deux mélanges binaires n'est explosible.

A Angoulême les tonnes renferment chacune 250 kilog. de gobilles ;

la charge par tonne est de 200 kilog. de matière pour le mélange binaire salpêtre et charbon, et de 170 kilog. pour le deuxième mélange. Les tonnes font 20 tours à la minute. La durée de la trituration est de 6 heures pour le premier mélange, de 12 heures pour le second.

Des tonnes semblables, appelées *tonnes mélangeoirs*, servent à faire un mélange ternaire avec ces deux mélanges binaires ; c'est cette opération qui présente le plus de danger : la charge par tonne est de 100 kilog. de gobilles, et de 100 kilog. de matières. Cette matière, appelée la *composition* parce qu'elle renferme des éléments de la poudre, est triturée 6 heures.

Au sortir des *mélangeoirs*, la *composition* est à l'état de poudre impalpable. Pour qu'elle puisse être grenée, il faut l'humecter d'abord, et lui donner ensuite de la consistance par une compression. On mouille la poudre à 4 p. 100, et on la *marche* avec des sabots afin de bien répartir l'humidité.

Après cette opération, on porte la poudre au laminoir, où elle est transformée en *galette*. La poudre, déposée sur une toile sans fin, passe entre deux cylindres animés d'un mouvement de rotation très lent, et est soumise à une pression qui varie de 1000 à 1500 kilogrammes.

La poudre, après avoir subi cette pression, est transformée en une galette susceptible d'être grenée.

On la guillaume d'abord, puis on la grène à une perce d'un diamètre de 1^m,20. Avant de la tamiser pour lui enlever le fin grain, on la fait essorer une demi-heure ; sans cette précaution, elle empâterait les trous du tamiseur. L'opération du tamisage ne se fait pas à bras comme pour les poudres de guerre, mais dans des tonnes en soie animées d'un mouvement de rotation de vingt tours par minute.

Vient ensuite l'opération du *lissage*, qui a pour but de donner à la poudre, de la densité et du lustre. On l'exécute en faisant tourner les grains sur eux-mêmes dans des tonnes en bois.

On y mêle de gros grains de poudre de chasse humectés à 12 p. 100. La poudre acquiert d'autant plus de lustre que le gros grain est plus humecté.

Cette humidité sert à dissoudre un peu de salpêtre qui se dépose ensuite à la surface du grain et lui donne un éclat micacé. Après le lissage, on enlève les gros grains avec un crible qui ne laisse passer que les grains de chasse.

Enfin la poudre de chasse est, comme la poudre de guerre, séchée et époussetée. Le séchage à l'air libre ne dure pas plus de 2 heures par un soleil d'été ; il a rarement lieu à la sécherie artificielle ; la couche de poudre à sécher est moins épaisse que pour la poudre de guerre.

La poudre de chasse est destinée en grande partie aux Contributions Indirectes. On la livre à cette administration dans des caisses qui en con-

tiennent 25 kilogrammes. Ces caisses sont remplies de *cartouches* ou *paquets* de différentes dimensions ; chaque caisse renferme :

30	—	de 2 hectogr. = 6 kilog.
100	—	de 1 hectogr. = 10 kilog.
180	—	de $\frac{1}{2}$ hectogr. = 9 kilog.
25 kilog.		

La poudre de chasse destinée à la guerre ou à la marine est expédiée dans des sacs qui en contiennent 50 kilogrammes ; ces sacs sont renfermés dans des barils.

POUDRE SUPERFINE.

La poudre superfine se fabrique au moyen des poussiers de la poudre fine qu'on fait rentrer dans la fabrication en les triturant de nouveau 6 heures aux tonnes mélangeoirs. Les opérations sont les mêmes que pour la poudre fine ; toutefois leur durée est plus longue, et la granulation est faite à une perce plus petite.

La poudre superfine est expédiée dans des caisses en cartouches de 5 hectogrammes.

POUDRE ROYALE.

La poudre royale diffère des deux espèces précédentes, en ce que le charbon qui entre dans sa composition est exclusivement du charbon fait par *distillation*. Ce charbon est beaucoup plus hydrogéné, et par suite beaucoup plus *roux*, que celui que l'on emploie pour la poudre fine. Les manipulations ne diffèrent des précédentes qu'en ce qu'elles sont plus longues et plus répétées.

Les mélanges binaires, 1° salpêtre et charbon, 2° soufre et charbon, sont triturés deux fois plus de temps, et le mélange ternaire dure 6 heures. La *composition* est ensuite mouillée ; et pressée au laminoir. On la grène grossièrement, on l'essore, et on la fait passer de nouveau pendant 12 heures dans les tonnes *mélangeoirs* : on la soumet ensuite à un nouveau mouillage, à un nouveau passage au laminoir, au grenage à une perce de 0^m,50, à un nouvel essorage et à un tamisage dans les tonnes en soie. On la lisse 24 heures ; puis enfin elle est séchée, égalisée et époussetée.

Cette poudre a le grain d'une ténuité extrême : sa couleur tire sur le roux. Comprimées sur un morceau de papier, elle y laisse une trace brune très différente de celle qu'a produite la poudre de guerre. Sa force est plus grande que celle des autres poudres, à cause de la finesse plus grande du grain, de son homogénéité, et de la qualité du charbon qui est plus riche en hydrogène.

On l'expédie dans des boîtes de fer-blanc qui en contiennent un demi-kilogramme.

Les poudres de chasse sont vendues par la direction des poudres aux

divers ministères, qui les consomment au prix de fabrication : les poudres de commerce sont livrées aux Contributions Indirectes.

Cette administration les donne au commerce à des prix bien supérieurs au prix de fabrication, ce qui constitue un bénéfice pour l'État.

Les prix pour les poudres de chasse sont :

Poudre fine.	8 fr. le kilogr.
Poudre superfine. . .	10 —
Poudre royale.	12 —

Le prix de fabrication est au-dessous de 2 fr. 50 pour chacune de ces poudres. La poudre de mine est livrée au commerce à prix coûtant par l'État.

Les prix de revient des poudres rapportés à un kilogramme sont les suivants :

Poudre de mine. . . .	4 fr. 10 à 4 fr. 20
Poudre de guerre. . .	4 fr. 25 à 4 fr. 35
Poudre de chasse . . .	4 fr. 45 à 4 fr. 55
Poudre royale superfine	4 fr. 90 à 2 fr.

Ces évaluations varient nécessairement avec le prix du salpêtre et celui de la main-d'œuvre.

POUDRE DE MINE.

Les bois blancs que l'on carbonise pour la poudre de mine sont surtout le peuplier, l'aulne, le tremble. Le charbon de bois blanc se produit par la même méthode que le charbon de bourdaine, qui entre dans la composition de la poudre de guerre.

Le mélange des trois éléments se fait, comme pour la poudre de chasse, par le procédé des tonnes binaires et des tonnes mélangeoirs.

La durée d'une trituration est beaucoup moindre ; elle est de 4 heures aux tonnes binaires, et de 2 heures environ aux tonnes mélangeoirs.

Il faut ensuite convertir en grains la matière pulvérulente qui sort des mélangeoirs. Dans les fabrications qui précèdent, ce résultat était obtenu en faisant passer à travers des cribles la composition préalablement mouillée et comprimée ; on produisait ainsi des grains anguleux de diverses grandeurs.

Le procédé de granulation pour la poudre de mine est tout autre, et donne des grains parfaitement ronds. On fait tourner ensemble dans un tambour en bois des grains de poudre de mine, les uns anguleux, les autres ronds, avec la composition, qu'on verse graduellement, en ayant soin de l'arroser pour qu'elle s'attache aux grains.

Par ce mouvement de rotation, les grains anguleux usent leurs aspérités et deviennent ronds ; les grains ronds se chargent uniformément de composition, et grossissent : enfin des morceaux de composition humide restent attachés aux parois du tonneau, et donnent, par une granulation ultérieure à travers des cribles, des grains anguleux qu'on fait rentrer dans le tambour.

Ainsi, chaque fabrication produit des grains anguleux, des grains ronds qui ont la grosseur des grains de mine, et des grains ronds moins gros, que l'on grossit dans une fabrication ultérieure.

Pour séparer ce fin grain, que l'on appelle *noyau*, on verse les grains que l'on retire du tonneau sur un crible qui ne laisse passer que le fin grain. On grène ensuite à une perce de 4 millimètres, et les grains trop gros restent dessus.

La poudre ronde est lissée afin qu'elle ait une densité à peu près constante. Pour produire le lissage, on fait tourner les grains sur eux-mêmes dans un tonneau mobile autour d'un axe horizontal : ils se polissent et se resserrent par leur frottement mutuel. Cette opération dure de deux à trois heures.

La poudre de mine est ensuite séchée : le séchage, à cause de la grosseur du grain, ne peut être fait convenablement qu'à la sécherie artificielle.

Cette poudre ronde est préférée par les mineurs à la poudre anguleuse ; elle n'est point salissante et ne donne pas de poussier.

Le dosage de la poudre de mine est fort mauvais : cette poudre ne contient pas assez de salpêtre. Il est probable que la poudre de mine sera bientôt remplacée par le pyroxile (coton-poudre). M. Combes a reconnu qu'en mêlant cette matière fulminante avec les 8/10 de son poids de nitre, on obtient un mélange dont le tirage, dans la plupart des roches, est environ 8 fois plus considérable que celui de la poudre de mine.

FABRICATION DE LA POUDRE PAR LE PROCÉDÉ DES MEULES.

Ce procédé est surtout employé à la poudrerie du Bouchet pour la fabrication des poudres de chasse, dont la qualité peut être comparée à celle des meilleures poudres d'Angleterre. Comme les procédés du Bouchet diffèrent, sous plusieurs rapports, de ceux qui sont suivis à Angoulême, nous décrirons ici succinctement les méthodes que l'on emploie au Bouchet pour fabriquer la poudre de chasse.

Le dosage des poudres de chasse du Bouchet diffère un peu de celui que l'on emploie à Angoulême.

Ces poudres contiennent pour 104 parties :

Nitre	80
Soufre	40
Charbon	14

POUDRE DE CHASSE FINE.

On a recours aux procédés suivants pour fabriquer la poudre de chasse fine par le procédé des meules.

1° On pulvérise le charbon et le soufre dans des tonnes en fer ou en bois, contenant 120 kilogrammes de gobilles en bronze d'un diamètre de 6 à 7 millimètres.

Le charbon est introduit le premier par charges de 21 kilogrammes, et trituré seul pendant huit à douze heures. On y ajoute ensuite 15 kilogrammes de soufre qu'on fait tourner avec le charbon pendant quatre heures ;

2° On prend 6 kilogrammes de ce mélange binaire et 20 kilogrammes de salpêtre, que l'on met avec 60 kilogrammes de gobilles, d'environ 5 millimètres de grosseur dans une tonne en cuir. La trituration du mélange ternaire s'opère dans l'espace de douze heures à la vitesse de 20 à 25 tours par minute ;

3° Au sortir de la tonne, ce mélange est arrosé de 1 à 2 p. 100 d'eau, puis porté sous des meules en fonte, garnies d'un anneau en bronze, du poids de 25,000 kilogrammes, que l'on nomme *meules légères*, par comparaison avec les *meules pesantes* qui servent pour la poudre royale. Le bassin dans lequel tournent les meules est en bois ; on le charge à la fois de 50 kilogrammes de mélange que l'on triture pendant deux heures. En ralentissant la marche des meules à la fin de la trituration, on forme des galettes qui contiennent 2 à 3 p. 100 d'humidité ;

4° On réduit ces galettes en grains au moyen d'une machine qui imprime le mouvement à 8 tamis montés sur un même châssis, et qui grené environ 80 kilogrammes de galettes par heure ;

5° Le lissage a lieu dans des tonnes en bois, divisées en 3 ou 4 compartiments par des cloisons transversales, et pouvant renfermer chacune 100 ou 150 kilogrammes de poudre. Les grains se frottant sur eux-mêmes et sur les parois de la tonne, acquièrent, dans l'espace de vingt-quatre heures, la dureté et le lustre suffisants ;

6° Le séchage s'opère, soit par l'exposition au soleil, soit sur une sécherie artificielle, établie dans le système que nous avons déjà décrit précédemment.

POUDRE DE CHASSE SUPERFINE.

La matière qui entre dans la composition de la poudre de chasse superfine, subit d'abord les mêmes manipulations que dans les opérations précédentes, jusqu'à la formation des galettes sous les meules. Mais, en sortant de l'usine à meules, elle n'est pas immédiatement grenée en superfine. On commence par la passer au travers d'un grenoir à canon, et on recueille ensemble le grain et le poussier pour leur faire subir une nouvelle trituration de quatre heures dans les tonnes en cuir.

Au bout de ce temps, on arrose le mélange comme la première fois, et on le place de nouveau pendant deux heures sous les meules.

On opère ensuite un second grenage dans un tamis de la série de chasse. Les produits de cette opération passent alors, grain et poussier, entre des cylindres qu'on nomme laminoirs, et se forment en galette plus dure et plus homogène que la précédente.

C'est de cette galette que se tire enfin la poudre superfine par un troisième et dernier grenage. Le grain de cette poudre est plus fin que celui de la poudre de chasse ordinaire ; il a besoin d'être lissé de trente-six à quarante-huit heures.

POUDRE ROYALE.

La poudre royale produite au moyen des meules peut s'obtenir par la même série de manipulations que la poudre superfine. On choisit le charbon avec un soin tout particulier parmi les morceaux les plus roux. On prolonge la durée de la trituration binaire de seize à vingt heures, celle de la première trituration ternaire de douze à quinze heures, et celle de la seconde de quatre à six heures.

La meilleure poudre royale se prépare par le moyen des meules pesantes comme au Bouchet et à Esquerdes. Chaque moulin est composé de deux meules en fonte, du poids de 5 à 6 mille kilogrammes chacune. Le bassin sur lequel elles roulent est également en fonte. On y met les 3 corps composants dans les proportions suivantes :

Nitre.	16 k.
Soufre.	2
Charbon.	2,80
Total.	<u>20,80</u>

On a préalablement pulvérisé le soufre pendant une heure, et le charbon pendant une heure et demie, et on fait passer ces deux corps au travers d'un tamis pour en séparer les substances étrangères qui pourraient s'y trouver mêlées accidentellement.

On humecte les 3 matières réunies, avec un kilogramme d'eau ; et après les avoir étendues sur la piste, on fait marcher les meules à la vitesse de 10 tours par minute. L'arrosage doit avoir lieu d'une manière presque continue pendant toute la durée de la trituration qui est de trois heures seulement, et se fait au moyen d'un arrosoir mécanique qui laisse jaillir l'eau en pluie très fine. La proportion d'eau dépensée varie avec l'état de l'atmosphère, et peut aller jusqu'à 10 kilogrammes.

En ralentissant le mouvement des meules au bout des cinq heures, on forme des galettes plus épaisses et plus dures que celle du laminoir.

Les galettes sont grenées avec une poudre encore plus petite que celle de la poudre superfine, et le lissage exige une durée de quarante-huit à soixante heures.

POUSSIERS.

Le tamisage et l'époussetage séparent des grains de poudre, le fin grain appelé *poussier* : celui qui provient du tamisage s'appelle *poussier vert*, parce qu'il est humide ; celui qui provient de l'époussetage est le *poussier sec*.

Ces divers poussières rentrent dans la fabrication. Les poussières de

guerre sont rebattus aux pilons pendant trois heures. On fait un arrosage et un rechange : l'arrosage est plus fort pour le poussier sec que pour le poussier vert.

Les poussiers de chasse sont triturés de nouveau aux *mélangeoirs*, et passent ensuite par les mêmes manipulations que la *composition*. La poudre de mine ne donne pas de poussier.

PROCÉDÉ RÉVOLUTIONNAIRE.

Ce procédé, qui a été proposé pour suffire aux besoins extraordinaires des guerres de la Révolution, avait sur les autres l'avantage de fournir de la poudre très rapidement.

Dans ce procédé, le nitre était pulvérisé seul dans des tonneaux avec des billes en bronze, le charbon et le soufre étaient pulvérisés ensemble par le même moyen; et les trois substances se trouvaient mélangées dans des tonneaux avec des billes d'étain. Le mélange était ensuite introduit dans des cases séparées les unes des autres par des toiles mouillées, et était soumis à la presse. L'eau pénétrait dans la masse et l'humectait également.

La poudre était ensuite grenée par les procédés ordinaires.

PROCÉDÉ DE BERNE. (POUDRE RONDE.)

Dans ce procédé, les trois matières sont arrosées avec de l'eau; elles sont battues dans des mortiers de bois moins grands que ceux qui sont employés en France, et ne contiennent que 6 à 7 kilogrammes de mélange. Les batteries ne sont pas à pilons, mais à martinets, semblables à ceux des anciennes papeteries.

En sortant des batteries, la matière est en petits morceaux, de la grosseur d'une noix. On achève de la réduire en grains par une méthode qui présente une grande analogie avec celle qui sert en France à grener les poudres fabriquées par le procédé des pilons. Pour donner aux grains la forme ronde, on introduit la poudre dans des espèces de sacs ou manchons en grosse toile de fil et coton, traversés par un axe qui leur donne un mouvement de rotation sur une table circulaire garnie de liteaux en manière de rayons. Une heure et demie suffit pour arrondir le grain, et lui donner déjà un commencement de lissage.

Ce procédé a été mis en pratique en France, mais la quantité de grain rond que produit la machine suisse est si faible, que si elle peut suffire au travail très borné des poudreries de la Suisse, elle devient insuffisante dans une fabrication beaucoup plus développée. Le procédé qui est employé en France pour faire de la poudre de mine à grain rond est bien plus avantageux.

RADOUB DES POUDRES.

Lorsqu'une poudre avariée ne contient pas au-delà de 7 p. 100 d'eau, on se contente en général de la faire sécher : on peut même au besoin s'en servir dans cet état; mais quand l'humidité s'élève à 8, 10 et 14 p. 100,

comme cela arrive quelquefois, on doit remettre la poudre en cours de fabrication. Comme la poudre mouillée peut avoir perdu une partie de son salpêtre, il est nécessaire d'en faire l'analyse pour rétablir le dosage. Si elle a été avariée par l'eau de mer, elle a perdu toutes ses qualités, et ne peut plus servir qu'à donner du nitre qu'on en retire au moyen de l'eau douce.

ÉPREUVES DE LA PUISSANCE BALISTIQUE ET DES QUALITÉS PHYSIQUES DES POUDRES.

La poudre de guerre, avant d'être livrée aux diverses *places approvisionnées* par la poudrerie, est soumise à des épreuves qui ont pour but de constater qu'elle remplit les conditions balistiques exigées par les règlements. Une épreuve est faite sur chaque 5,000 kilogrammes. L'appareil destiné à donner une mesure de la force de la poudre est connu sous le nom de *pendule balistique*.

Un cône creux en bronze est fixé à un axe horizontal mobile sur des coussinets : ce cône appelé *récepteur* porte intérieurement une masse de plomb ; une balle projetée par un canon de fusil avec une charge déterminée vient frapper la masse de plomb, où elle pénètre et s'aplatit en imprimant au système un mouvement oscillatoire dont l'amplitude est d'autant plus grande que la poudre est plus forte.

L'angle d'écartement est donné par un limbe gradué, et une formule mathématique fait connaître la vitesse de la balle.

Le fusil chargé à balle est encore aujourd'hui l'instrument d'épreuve pour les poudres à canon et les poudres à mousquet : toutefois, dans les poudreries importantes, on établit un canon pendule destiné à l'épreuve de la poudre à canon.

On joint à l'épreuve du pendule balistique, celle du *mortier éprouvette*. (Pl. 17, fig. 8.)

L'axe du mortier est incliné à 45° : sa chambre reçoit 92 grammes de poudre, le projectile est un globe en bronze, et la distance à laquelle il est projeté sert encore à apprécier l'énergie de la poudre. La portée minimum au-dessous de laquelle la poudre n'est pas admissible est de 225 mètres.

Quant à la vitesse initiale au pendule balistique, elle doit être au moins égale à 450 mètres par seconde, la charge du fusil étant de 10 grammes, et le diamètre de la balle de 16^{mm},3. Les balles sont tirées avec le canon du fusil d'infanterie.

Le nombre des coups à tirer pour chaque épreuve de réception est ainsi fixé : au mortier-éprouvette, un coup par 1000 kilogrammes de poudre à recevoir, et au fusil-pendule dix coups. On prend la moyenne des résultats. Pour l'exécution des épreuves, on fait ouvrir un dixième des barils de 100 kilogrammes, et 1/20 des barils de 50 kilogrammes, sur

chaque baril ouvert, on examine les qualités physiques de la poudre, et on en prend la quantité nécessaire, tant pour cet examen que pour les coups à tirer. Cette quantité est immédiatement remplacée dans les barils.

Les poudres de chasse livrées au commerce s'éprouvent une fois tous les mois.

Les instruments d'épreuve sont :

1° Le pendule balistique comme pour les poudres à mousquet ;

2° L'éprouvette à ressort.

La charge au fusil pendule est de 5 grammes seulement ; on calcule la vitesse au moyen de l'écartement du pendule balistique et du recul imprimé par la détonation.

Les vitesses initiales de la balle sont au minimum :

330 mètres par seconde pour la poudre fine ;
350 — pour la poudre superfine ;
375 — pour la poudre royale.

Nous reproduirons ici textuellement la description de l'éprouvette à ressort de Régnier, donnée par M. Dumas. (Pl. 17, fig. 8.)

L'éprouvette à ressort de Régnier se compose de deux branches à ressort BC. La branche C porte en A un petit réservoir pour la poudre, avec un bassinet pour l'amorce. Elle porte en outre un axe gradué F qui glisse dans une rainure pratiquée dans la branche B. Elle soutient un fil métallique GHI qui peut glisser dans un trou pratiqué dans la branche B. Ce fil métallique est muni d'un petit curseur en peau qui glisse à frottement. La branche B porte un arc D qui se recourbe en un talon E qui vient s'appliquer sur le réservoir à poudre.

Pour faire l'essai d'une poudre on remplit le réservoir qui peut contenir environ un gramme de poudre, et on amorce le bassinet ; on place le curseur en I, on allume la poudre, et à l'instant de la détonation le canon et son talon se séparent entraînant chacun les branches auxquelles ils sont fixés. Le curseur en peau se trouve donc déplacé d'un petit nombre de degrés que l'on mesure sur l'arc.

La poudre de chasse ordinaire marque 12° à l'éprouvette de Régnier, la poudre de chasse superfine marque 14°.

Il existe plusieurs éprouvettes particulières qui, par le principe de leur construction, se rapportent en général à l'une des deux suivantes : 1° l'éprouvette à ressort, qui vient d'être décrite ; 2° l'éprouvette à crémaillère, en usage en Autriche : dans celle-ci un petit canon vertical reçoit environ 1^{er},5 de poudre ; l'explosion soulève un poids qui fait système avec une tige taillée en crémaillère sur une longueur de 320 millimètres ; un cliquet arrête la crémaillère lorsque le poids est arrivé à son point culminant ; la hauteur de ce point est une indication de la force de la poudre.

Ces deux derniers instruments sont des éprouvettes au volume, tandis que ceux dont on a parlé précédemment sont des éprouvettes au poids, c'est-à-dire qu'avec les uns on tire en prenant toujours le même volume de poudre, et avec les autres en employant toujours le même poids, quelle que soit la densité de la poudre.

Épreuves semestrielles.

Outre les épreuves précédentes, il est fait deux fois par an, au mois d'avril et au mois de septembre, d'autres épreuves, sur des échantillons de poudre pris sur toute la fabrication du semestre.

Les épreuves sont au nombre de deux ; l'épreuve de dureté, et celle de densité réelle de la poudre.

La première a pour objet de mesurer la quantité de poussier qui peut être produit dans les transports. Après avoir, au moyen de cribles de divers calibres, constaté la composition des grains, on renferme la poudre en double baril, sur des plans inclinés garnis de tasseaux, on fait parcourir au baril un espace de 100 mètres. On tamise la poudre après ce parcours, on la pèse ensuite, et on reconnaît par la diminution de poids la quantité de poussier qui s'est produite.

L'épreuve de densité de la poudre a pour objet de faire connaître le rapport du poids de la poudre, au poids de l'eau distillée, sous le même volume. Voici le détail de ce procédé :

On remplit d'eau distillée un vase en verre. Soit P le poids de cette eau à 0°. On remplit ensuite le vase d'eau saturée de salpêtre à la même température de 4°. Soit P' le poids d'eau saturée de salpêtre. P et P' sont évidemment deux nombres proportionnels aux densités de l'eau distillée et de l'eau saturée de salpêtre.

On verse, dans le vase rempli d'eau saturée, une quantité de poudre dont le poids est p . Cette poudre déplace un volume d'eau saturée, dont il est facile de connaître le poids. Soit p' ce nouveau poids. On conçoit que le poids d'eau distillée déplacé par le même volume de poudre, soit à p' dans le rapport des densités, c'est-à-dire dans le rapport de P à P'. Donc la proportion $P' : P :: p' : x$, donnera le poids d'eau distillée qui occupe le même volume que le poids de poudre égal à p . La densité sera donc $\frac{p}{x}$.

Cette méthode n'est pas d'une exactitude très rigoureuse, parce que l'eau saturée pénètre dans les pores de la poudre, et décompose en partie les grains. Le mercure n'a pas cet inconvénient ; on doit donc l'employer quand on veut une plus grande exactitude ; mais pour faire pénétrer ce métal dans les interstices des grains de poudre, il faut une certaine pression, ou mieux le secours d'une machine pneumatique, ce qui exige des appareils plus compliqués qui ne sont pas d'un usage réglementaire.

On doit cependant à M. Piobert un appareil ingénieux qui permet de déterminer facilement la densité de la poudre au moyen du mercure, nous renvoyons pour la description de cet appareil à l'ouvrage que M. Piobert a publié sur les propriétés et les effets de la poudre.

Épreuve d'hygrométrie prescrite dans les poudreries.

Depuis 1835, toutes les poudreries sont tenues de soumettre aux épreuves d'hygrométrie les produits de leur fabrication de chaque semestre ; on doit procéder de la manière suivante :

On prend un échantillon de 100 gr. de chaque espèce de poudre, on étend la poudre sur des plateaux munis d'un rebord et d'une dimension telle, que l'épaisseur de la couche de poudre ne dépasse pas moyennement 2 millimètres.

On place les plateaux dans un baquet rempli d'eau jusqu'à 0^m,16 des bords, et suffisamment grand pour qu'il y ait autour des plateaux une surface double de la leur,

Les plateaux sont posés sur des briques de dimensions convenables, placées les unes au-dessus des autres, de manière que le dessous de chaque plateau se trouve à 0^m,027 au-dessus de la surface de l'eau.

Un couvercle en planches de chêne, joignant bien exactement avec le pourtour du baquet, est placé dessus ; il est garni de peau de mouton à la partie qui porte sur les bords du baquet, et il est chargé de poids pour empêcher que l'air ne pénètre dans l'intérieur.

Le baquet est déposé dans un lieu frais, dont la porte ferme bien, afin d'éviter tout mouvement d'air pendant l'exposition des poudres à l'humidité.

Après vingt-quatre heures, on pèse les échantillons, et l'on tient note de l'augmentation du poids de chacun d'eux ; cette opération est répétée après deux, quatre, six, huit jours, et même plus, jusqu'à ce que la poudre soit complètement détériorée ; on écrit chaque fois, sur le registre des épreuves, les résultats des pesées et les différentes circonstances de détérioration des grains qui ont pu être observées.

Analyse de la poudre.

Pour analyser la poudre, on commence par déterminer la quantité d'eau qu'elle contient, en la soumettant, dans une étuve ou dans un tube traversé par un courant d'air, à une dessiccation de 100° jusqu'à ce qu'elle ne perde plus de poids. La différence de poids, avant et après la dessiccation, donne la quantité d'eau contenue dans la poudre.

La proportion de nitre s'obtient en soumettant la poudre desséchée à l'action de l'eau qui dissout ce sel et laisse le soufre et le charbon. La liqueur et les eaux de lavage sont évaporées à siccité ; et le résidu, fondu à une douce chaleur, donne le poids du nitre.

Il ne reste plus qu'à séparer le soufre du charbon.

On peut introduire le résidu de la poudre épuisé par l'eau et desséché, dans un tube de verre où l'on a soufflé deux boules assez rapprochées l'une de l'autre; on fait passer dans l'intérieur du tube un courant d'hydrogène sec.

La boule où se trouve le mélange est chauffée au moyen de la lampe à alcool; le soufre alors se volatilise et vient se condenser dans la boule vide; quand il ne se volatilise plus de soufre, on laisse refroidir le tube dans un courant d'hydrogène, on le coupe entre les deux boules et l'on apprécie au moyen de la balance la quantité de charbon contenue dans le résidu: la différence donne le soufre.

La méthode précédente ne comporte pas une très grande exactitude. Il est plus simple de traiter la poudre soit directement soit après en avoir séparé le nitre, par des dissolutions bouillantes de monosulfures, ou de sulfites alcalins, qui dissolvent le soufre et laissent le charbon dont on peut facilement déterminer le poids et examiner les propriétés.

Il est important que les sulfures de potassium ou de sodium employés à dissoudre le soufre soient exempts de potasse ou de soude libres, car ces alcalis agiraient sur un acide organique particulier (acide ulmique) qui se trouve dans le charbon roux, et en détermineraient la dissolution.

Le sulfure de carbone dissous dans l'éther ou dans l'alcool enlève également le soufre contenu dans la poudre et peut être employé pour déterminer le poids du charbon qu'elle contient.

Le charbon, une fois séparé du nitre et du soufre, séché avec soin et pesé, doit être soumis à l'analyse dans l'appareil dont on se sert pour brûler les matières organiques. Cette analyse est surtout importante dans l'examen d'une poudre faite avec des charbons roux, qui contiennent de l'oxygène et de l'hydrogène dont la présence exerce une grande influence sur la combustibilité de la poudre.

Le mode de dosage du soufre qui est le plus exact consiste à transformer ce corps en sulfate de potasse, au moyen du nitre et du carbonate de potasse, comme l'a conseillé M. Gay-Lussac, et à déterminer ensuite la quantité de sulfate de potasse produite, en le précipitant par un sel de barite. Comme la réaction du nitre sur le soufre et le charbon donne lieu à une déflagration assez vive qui pourrait projeter une partie de la poudre et rendre l'analyse inexacte, on mêle le nitre avec un grand excès de sel marin qui, en agissant comme corps inerte, modère par sa présence l'action trop vive du nitre sur la poudre.

L'analyse s'exécute de la manière suivante: on pèse 5 grammes de poudre à analyser, 5 grammes de carbonate de potasse pur, 5 grammes de nitre et 20 grammes de chlorure de sodium. On mélange intimement ces quatre corps et on les chauffe au rouge dans un creuset. Lorsque la réaction est terminée, on reprend la masse par l'eau et l'on traite cette dissolution par l'acide azotique, qui décompose le carbonate de potasse en

excès, ainsi que l'azotite de potasse qui a pris naissance dans la réaction. La liqueur est alors précipitée par le chlorure de baryum; il se forme du sulfate de barite insoluble, dont le poids fait connaître la quantité de soufre qui se trouve dans la poudre.

AZOTITE DE POTASSE. KO, AzO^3 .

Ce sel est déliquescent et cristallise difficilement; lorsqu'on le traite par des acides, il est aussitôt décomposé, et dégage des vapeurs rutilantes.

On obtient l'azotite de potasse :

1° En mettant une dissolution concentrée de potasse au contact de 2 volumes de bi-oxide d'azote et de 1 volume d'oxygène;

2° En dissolvant de l'acide hypo-azotique dans une dissolution de potasse; il se forme un mélange d'azotate et d'azotite;

3° En faisant passer dans de la potasse le mélange gazeux qui se dégage lorsqu'on dissout de l'amidon dans l'acide azotique;

4° En soumettant à une calcination ménagée l'azotate de potasse, qui perd alors deux équivalents d'oxygène et se transforme en azotite.

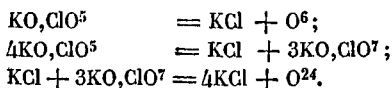
CHLORATE DE POTASSE. KO, ClO^5 .

Le chlorate de potasse, découvert par Berthollet, a été désigné d'abord sous le nom de *muriate oxygéné de potasse*. Ce sel est blanc, cristallise en lames hexagonales symétriques, plus rarement en aiguilles.

Lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il se dédouble d'abord en perchlorate de potasse et en chlorure de potassium; mais en même temps, une partie du chlorate de potasse se décompose complètement en oxygène et en chlorure de potassium.

Le perchlorate de potasse qui s'est d'abord produit, se décompose ensuite, sous l'influence d'une température plus élevée, en chlorure de potassium et en oxygène.

Ces différentes décompositions sont représentées par les formules suivantes :



La formation du perchlorate, dans la réaction précédente, s'annonce par la production d'un corps blanc, qui fond plus difficilement que le chlorate de potasse.

La présence de quelques oxides métalliques, tels que les oxides de cuivre, de manganèse, facilite beaucoup la décomposition du chlorate de potasse. Sous l'influence de ces oxides, le chlorate se décompose sans

produire la plus faible quantité de perchlorate. Aussi profite-t-on souvent de cette propriété pour préparer facilement l'oxygène.

Le chlorate de potasse, en se décomposant, donne 0,3915 de son poids d'oxygène.

Lorsqu'on chauffe le chlorate de potasse dans une cornue de verre, on trouve toujours dans le col de la cornue une substance blanche et pulvérulente, qui n'est autre chose que du chlorate de potasse ou du chlorure de potassium qui ont été entraînés par le dégagement rapide de l'oxygène.

Les cristaux de chlorate de potasse sont anhydres, inaltérables à l'air. La solubilité de ce sel, déterminée par M. Gay-Lussac, est représentée par les nombres suivants :

100 parties d'eau à	0°	prennent	3,33 de chlorate.
—	à 15,37	—	6,03 —
—	à 24,43	—	8,44 —
—	à 35,02	—	12,05 —
—	à 49,06	—	18,98 —
—	à 74,89	—	35,40 —
—	à 104,78	—	60,24 —

On voit donc que le chlorate de potasse doit être considéré comme un sel peu soluble dans l'eau froide.

Lorsque le chlorate de potasse est pur, sa dissolution ne précipite pas par l'azotate d'argent.

Le chlorate de potasse, contenant un acide, l'acide chlorique, dont les éléments sont peu stables, se décompose lui-même avec facilité, et doit être considéré comme un oxidant très énergique. La dissolution de chlorate de potasse mêlée à une petite quantité d'acide azotique est employée pour produire un grand nombre d'oxidations.

Un mélange de chlorate de potasse avec le soufre ou le phosphore détone violemment par le choc. On peut aussi enflammer par une compression subite, des mélanges de chlorate de potasse avec le cinabre, le sulfure de potassium, le sucre, etc.

Le chlorate de potasse, mêlé à un corps résineux ou à du soufre, s'enflamme lorsqu'on l'humecte avec de l'acide sulfurique concentré.

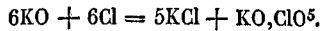
Les matières organiques non azotées, chauffées avec du chlorate de potasse, sont transformées complètement en eau et en acide carbonique.

Ce sel fuse avec vivacité lorsqu'on le jette sur des charbons incandescents.

L'acide sulfurique décompose à froid le chlorate de potasse, qui prend aussitôt une teinte jaune très foncée, et dégage de l'acide hypochlorique dont l'odeur est caractéristique : cette propriété permet de reconnaître de petites quantités de chlorate de potasse.

Préparation.

On a préparé pendant longtemps le chlorate de potasse en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution concentrée de carbonaté ou d'hydrate de potasse :



On voit que, dans cette opération, le sixième de la potasse entre seulement dans le chlorate de potasse, et que les 5/6 forment un produit secondaire, le chlorure de potassium, qui a peu de valeur. Aussi le prix du chlorate de potasse est-il resté pendant longtemps très élevé.

Maintenant on fabrique le chlorate de potasse par un autre procédé plus économique.

On fait arriver un excès de chlore dans un lait de chaux, et l'on obtient ainsi de l'hypochlorite de chaux en dissolution dans l'eau.

Cette dissolution est traitée par un sel de potasse (carbonate, sulfate ou chlorure : le chlorure est employé de préférence aux deux autres). L'hypochlorite de chaux se transforme alors en chlorure de calcium et en chlorate de chaux. Ce dernier sel réagit sur le chlorure de potassium, et produit du chlorate de potasse peu soluble, qui cristallise, et du chlorure de calcium, qui reste dans les eaux-mères : $\text{CaO},\text{ClO}^5 + \text{KCl} = \text{CaCl} + \text{KO},\text{ClO}^5$. Quelques cristallisations débarrassent le chlorate de potasse des sels étrangers qu'il peut retenir.

D'après MM. Graham et Liebig, on peut obtenir facilement le chlorate de potasse en faisant arriver un courant de chlore dans un mélange de 7,6 p. de carbonate de potasse, et 16,8 p. de chaux hydratée; il se forme du chlorate de potasse, du carbonate de chaux et du chlorure de calcium; on traite la masse par l'eau bouillante, qui dissout le chlorure de calcium et le chlorate de potasse : ce dernier sel est purifié par cristallisation.

Usages.

On a essayé de faire entrer le chlorate de potasse dans la fabrication de la poudre; mais la poudre faite avec ce sel a été abandonnée, parce qu'elle était inflammable par le choc ou le frottement, et sa fabrication présentait de grands dangers. On a d'ailleurs constaté que cette poudre était brisante.

Nous avons dit qu'un mélange de chlorate de potasse et de soufre s'enflamme lorsqu'on le met en contact avec l'acide sulfurique monohydraté; cette propriété a été utilisée dans la fabrication des *briquets oxygénés*. Ces briquets se composent d'une petite bouteille dans laquelle se trouve de l'amiante imbibée d'acide sulfurique concentré, et d'allumettes soufrées ordinaires qui portent à leur extrémité une composition formée de 1 p. de soufre, et de 3 p. de chlorate de potasse : on introduit en outre

dans la pâte un peu de sucre, de la gomme arabique, et une petite quantité de cinabre. Dès qu'on touche l'amiante avec l'allumette, la composition fixée à l'extrémité brûle aussitôt, et détermine ensuite l'inflammation de l'allumette.

Le chlorate de potasse est aussi employé dans la fabrication des *allumettes dites allemandes*.

Les allumettes allemandes sont faites avec des allumettes ordinaires soufrées; elles portent à leur extrémité un mélange de phosphore, de chlorate de potasse et de gomme; elles sont recouvertes en outre d'un vernis qui préserve le phosphore de l'oxidation.

Ces sortes d'allumettes prennent feu par le simple frottement contre un corps dur et rugueux.

On fabrique depuis quelque temps des allumettes qui n'ont pas l'inconvénient d'éclater quand on les frotte, et de projeter des éclats enflammés qui sont souvent dangereux. Dans ces nouvelles allumettes, le chlorate de potasse est remplacé par un mélange de nitre et d'acide plombique (oxide puce); il est formé de :

Gomme arabique	16	parties.
Phosphore. . . .	9	—
Nitre pur	14	—
Acide plombique	16	—

On peut, à la place d'acide plombique, introduire dans le mélange du minium ou du peroxide de manganèse : la pâte placée à l'extrémité de l'allumette est recouverte d'un vernis d'acide stéarique fondu.

PERCHLORATE DE POTASSE. KO, ClO_7 .

Ce sel est blanc; ses cristaux, petits et brillants, sont isomorphes avec ceux du permanganate de potasse. Il est peu soluble dans l'eau; à la température de 15°, une partie de ce sel exige 55 p. d'eau pour se dissoudre. Aussi le peu de solubilité du perchlorate de potasse dans l'eau sert-il à caractériser les sels de potasse : nous avons dit que l'on reconnaît un sel de potasse en dissolution dans l'eau en le traitant par l'acide perchlorique qui forme en s'unissant à la potasse un précipité blanc peu soluble.

Le perchlorate de potasse est insoluble dans l'alcool; lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il dégage huit équivalents d'oxigène, et se transforme en chlorure de potassium. Il exige pour se décomposer une température plus élevée que le chlorate de potasse : la présence des oxides de cuivre, de manganèse, facilite sa décomposition.

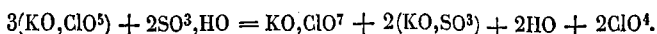
Le perchlorate de potasse, traité par l'acide sulfurique concentré, se dissout sans donner à la liqueur une coloration brune; c'est à ce caractère que l'on reconnaît qu'il ne contient pas de chlorate de potasse.

Préparation.

Ce sel s'obtient :

1° En versant une dissolution d'acide perchlorique dans un sel de potasse ;

2° D'après le comte Stadion, en traitant le chlorate de potasse par l'acide sulfurique :



Sous l'influence de l'acide sulfurique, le chlorate de potasse prend une teinte rougeâtre due à la production de l'acide hypochlorique. Comme cette réaction dégage de la chaleur, et que l'acide hypochlorique détone au-dessous de 100°, l'expérience serait dangereuse si l'on opérait sur une quantité trop forte de chlorate de potasse, et si l'on n'avait pas le soin d'entourer de glace le mélange, pour éviter l'élévation de température.

3° Le perchlorate de potasse s'obtient ordinairement en décomposant le chlorate de potasse par la chaleur ; on introduit dans une capsule de porcelaine ou de platine une quantité connue de chlorate de potasse qu'on maintient à une température assez élevée pour déterminer le dégagement de l'oxygène. On pèse de temps en temps la capsule, et lorsque le sel a éprouvé une perte de 8 ou 8 1/2 p. 100, on arrête la décomposition ; cette diminution de poids correspond à environ 6 litres 1/2 d'oxygène pour 100 grammes de chlorate.

Le résidu ne contient plus de chlorate de potasse, mais un mélange de chlorure de potassium et de perchlorate de potasse.

Pour séparer le chlorure de potassium du perchlorate de potasse, on reprend la masse par l'eau bouillante et l'on fait cristalliser ; le perchlorate de potasse étant beaucoup moins soluble dans l'eau froide que le chlorure de potassium, cristallise en premier lieu, tandis que le chlorure de potassium reste dans les eaux-mères.

D'après M. Marignac, la quantité de perchlorate que l'on peut obtenir par une calcination ménagée du chlorate de potasse s'élève à 66 p. 100 du poids du chlorate soumis à la calcination.

CHLORITE DE POTASSE. KO, ClO^3 .

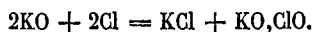
Ce sel a été obtenu pour la première fois par M. Millon, en combinant directement l'acide chloreux ClO^3 à la potasse.

Le chlorite de potasse est incolore, déliquescent, fort peu stable ; il se décompose lorsqu'on le soumet à une température de 160°, et dégage de l'oxygène.

HYPOCHLORITE DE POTASSE. KO, ClO .

Ce sel possède une odeur de chlore qui rappelle celle de l'acide hypochloreux. Il est très peu stable, détruit les substances organiques, et décolore toutes les matières colorantes.

On l'obtient en faisant passer un excès de chlore dans une dissolution étendue de potasse, mais il est alors accompagné de chlorure de potassium; ce mélange est connu sous le nom d'*eau de Javelle* :



On peut obtenir l'hypochlorite de potasse pur, en unissant directement l'acide hypochloreux à la potasse, ou en décomposant l'hypochlorite de chaux par du carbonate de potasse.

L'eau de Javelle est employée dans les arts pour détruire les matières colorantes.

BROMATE DE POTASSE. KO,BrO_5 .

Ce sel cristallise tantôt en écailles fines, tantôt en tables hexagonales. Lorsqu'on expose le bromate de potasse à l'action de la chaleur, il décrépite fortement; vers 350° il se décompose en dégageant de l'oxygène et laisse un résidu de bromure de potassium. On l'obtient en traitant une dissolution concentrée de potasse par du brome; il se forme du bromate de potasse, qui se dépose en cristaux incolores, et du bromure de potassium, plus soluble que le bromate, qui reste dans les eaux-mères.

IODATE DE POTASSE. KO,IO_5 .

L'iodate neutre de potasse est blanc, peu soluble dans l'eau; une partie de ce sel exige 13 p. d'eau à 44° pour se dissoudre: il est insoluble dans l'alcool. Lorsqu'on le chauffe, il se décompose en iodure de potassium, et dégage six équivalents d'oxygène; il se produit toujours en outre des traces de vapeur d'iode: l'iodate de potasse se décompose par la chaleur avec plus de difficulté que le chlorate.

On obtient l'iodate de potasse en traitant une dissolution de potasse par de l'iode; il se forme de l'iodate de potasse et de l'iodure de potassium; l'iodate étant beaucoup moins soluble que l'iodure, peut être séparé et purifié ensuite par cristallisation.

L'iodate de potasse peut encore se préparer en chauffant modérément un mélange d'iodure de potassium et de chlorate de potasse.

L'acide iodique se combine avec la potasse en plusieurs proportions, et forme des sels acides et des sels basiques, qui ont été découverts par Sérullas et examinés récemment par M. Millon.

Les iodates de potasse acides ont pour formule: $\text{KO},2\text{IO}_5$ — $\text{KO},3\text{IO}_5$ —.

Le bi-iodate de potasse forme facilement des sels doubles; il s'unit au chlorure de potassium et au bisulfate de potasse.

HEPTA-IODATE DE POTASSE. KO,IO_7 .

Ce sel a été obtenu pour la première fois par MM. Magnus et Ammermüller en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution d'iodate de potasse contenant un grand excès d'alcali.

L'hepta-iodate de potasse forme dans les sels de soude un précipité d'hepta-iodate de soude à peine soluble. Il se décompose par la chaleur en oxygène et en iodure de potassium.

CYANATE DE POTASSE. KO, CyO .

Propriétés.

Le cyanate de potasse est blanc ; il cristallise en lames minces semblables à celles du chlorate de potasse : ses cristaux sont anhydres ; sa saveur est fraîche ; il supporte une chaleur rouge sans se décomposer, lorsque la calcination est faite à l'abri de l'air et de l'humidité.

Quand on le fait bouillir dans l'eau, il se décompose, et dégage du carbonate d'ammoniaque :



Le cyanate de potasse, mêlé à du sulfate d'ammoniaque, donne naissance à du sulfate de potasse et à de l'urée ; pour séparer ces deux substances, il suffit d'évaporer la liqueur à sec, et de reprendre le résidu par l'alcool, qui précipite le sulfate de potasse et dissout l'urée. (V. l'Urée.)

Préparation.

Le cyanate de potasse se produit dans plusieurs circonstances.

On le prépare facilement, d'après M. Woehler, en chauffant au rouge naissant un mélange de cyanoferrure de potassium, de peroxide de manganèse et de carbonate de potasse.

On mêle intimement 6 parties de cyanoferrure de potassium déshydraté préalablement par une légère calcination, avec 2 parties de carbonate de potasse parfaitement sec, et 8 parties de peroxide de manganèse. On chauffe pendant quelque temps le mélange dans un creuset à une chaleur d'un rouge modéré, jusqu'à ce qu'une petite quantité de matière dissoute dans l'eau ne produise plus de bleu de Prusse avec les sels de fer au maximum. On laisse alors refroidir la masse qui est devenue noire ; on la pulvérise, et on la traite par plusieurs fois son volume d'alcool bouillant à 80 centièmes ; l'alcool abandonne par le refroidissement des cristaux de cyanate de potasse.

Ce sel doit être desséché dans le vide, et conservé dans des flacons bien secs ; sans cette précaution, le cyanate de potasse se décomposerait en carbonate d'ammoniaque.

SULFATES DE POTASSE.

L'acide sulfurique forme avec la potasse plusieurs combinaisons dont les mieux connues sont le sulfate de potasse neutre KO, SO^3 , et le sulfate acide représenté par $KO, (SO^3)^2, HO$.

SULFATE NEUTRE DE POTASSE. KO,SO^3 .

Ce sel est anhydre ; il cristallise en prismes à 6 faces, terminés par des pyramides hexaèdres. Ces cristaux sont durs et croquent sous la dent ; ils décrépitent fortement quand on les chauffe, mais résistent à la température la plus élevée sans se décomposer et entrent alors en fusion.

La solubilité de ce sel a été déterminée par M. Gay-Lussac.

100 parties à 12°,7 dissolvent 10^p,5 de sulfate de potassc.

— à 49° — 16^p,9 —

— à 101°,5 — 26^p,3 —

La solubilité du sulfate de potasse est proportionnelle à la température. En construisant la ligne qui se rapporte à cette solubilité, on trouve qu'elle est sensiblement droite.

Le sulfate de potasse est complètement insoluble dans l'alcool : il est également insoluble dans une dissolution concentrée de potasse.

Lorsqu'on le fond avec du sulfate de soude, et qu'on dissout ensuite le mélange dans l'eau bouillante, la liqueur abandonne par le refroidissement des cristaux qui, en se déposant, jettent une vive lumière. Ce phénomène se présente même quelquefois dans la cristallisation du sulfate de potasse seul.

D'après M. H. Rose, ce dégagement de lumière n'a lieu que lorsque le sulfate de potasse a été préalablement fondu ; il serait dû au passage du sulfate de potasse de l'état amorphe à l'état cristallin.

Le sulfate de potasse s'unit à un équivalent d'eau dans une circonstance particulière, et forme de petits cristaux prismatiques, qui se décomposent dans l'eau bouillante, en produisant du sulfate de potasse anhydre. Ce sel hydraté prend naissance par l'exposition à l'air d'une dissolution de sulfite et d'hyposulfite de potasse (Pelouze).

Le sulfate de potasse existe en abondance dans les sels de varech. On le trouve aussi dans les eaux de la mer.

Quand on préparait l'acide azotique en décomposant l'azotate de potasse par l'acide sulfurique, on trouvait le sulfate de potasse en abondance dans le commerce. Ce sel est devenu plus rare, depuis que, dans la fabrication de l'acide azotique, on a remplacé l'azotate de potasse par l'azotate de soude.

Le sulfate de potasse est employé en médecine comme laxatif. La fabrication de l'alun et celle du nitre en consomment une grande quantité.

BISULFATE DE POTASSE. $\text{KO},(\text{SO}^3)^2,\text{HO}$.

Ce sel peut être obtenu anhydre ou hydraté.

Pour obtenir le bisulfate de potasse hydraté $\text{KO},(\text{SO}^3)^2,\text{HO}$, on doit

chauffer 2 parties de sulfate neutre de potasse avec une partie de l'acide sulfurique mono-hydraté; le mélange entre en fusion, et l'on arrête la calcination lorsqu'il ne se forme plus de vapeurs d'acide sulfurique. En reprenant la masse par de l'eau bouillante, le bisulfate de potasse se dépose par le refroidissement sous la forme de prismes incolores.

La saveur du bisulfate de potasse est très acide; ce sel rougit fortement la teinture de tournesol: il entre facilement en fusion sous l'influence de la chaleur, et devient très liquide: il se dissout dans deux parties d'eau froide et une partie d'eau bouillante; ses cristaux, exposés à l'air, s'effleurissent à leur surface. Sa dissolution, traitée par l'alcool, est décomposée en sulfate neutre de potasse et en acide sulfurique.

Le bisulfate de potasse est décomposé par la chaleur vers 600° en acide sulfureux mêlé d'acide sulfurique, en oxygène et en sulfate neutre de potasse. Cette propriété du bisulfate de potasse est utilisée dans certaines analyses minérales: on conçoit en effet que quelques corps, qui ne sont pas attaqués par l'acide sulfurique mono-hydraté dont l'action ne peut se déterminer au-delà de 310° puisque c'est à ce point que l'acide sulfurique entre en ébullition, se trouvent au contraire attaqués lorsqu'on les calcine avec le bisulfate de potasse, qui ne dégage l'acide sulfurique ou ses éléments que vers 600°.

M. Jacquelin a obtenu le bisulfate de potasse anhydre, en faisant dissoudre le sulfate neutre de potasse dans l'eau, et en ajoutant à la dissolution deux équivalents d'acide sulfurique mono-hydraté. Ce bisulfate de potasse cristallise en aiguilles prismatiques; lorsqu'on l'expose à l'air humide, il se transforme peu à peu en bisulfate de potasse hydraté.

M. Jacquelin a reconnu que le bisulfate de potasse peut se combiner avec quelques acides hydratés, tels que les acides azotique et phosphorique. D'après MM. Mitscherlich, Jacquelin et Phillips, le bisulfate de potasse peut s'unir au sulfate neutre en plusieurs proportions.

SULFITE DE POTASSE. KO,SO_2 .

On obtient le sulfite de potasse en faisant passer un courant d'acide sulfureux dans de la potasse libre ou carbonatée.

Ce sel est blanc; il décrépité quand on le chauffe; exposé à l'air, il absorbe l'oxygène et se transforme en sulfate. Il est très soluble dans l'eau, et se dissout dans son poids d'eau froide.

Le sulfite de potasse peut se combiner à deux équivalents d'eau, et cristallise alors en octaèdres à base rhomboïdale.

Il existe un bisulfite de potasse $KO,2SO_2$ qui peut être anhydre ou hydraté.

HYPOSULFITE DE POTASSE. $\text{KO}, \text{S}^2\text{O}^2, 2\text{HO}$.

Suivant Ramelsberg, ce sel ne contiendrait qu'un tiers d'équivalent d'eau de cristallisation ; sa formule serait alors $3(\text{KO}, \text{S}^2\text{O}^2), \text{HO}$. On peut l'obtenir en cristaux volumineux qui sont déliquescents ; il présente une grande analogie avec l'hyposulfite de soude, dont les propriétés seront décrites plus loin avec détail.

CARBONATES DE POTASSE.

L'acide carbonique peut se combiner avec la potasse en trois proportions, pour former le carbonate neutre de potasse KO, CO^2 ; le sesqui-carbonate de potasse $(\text{KO})^2, 3(\text{CO}^2)$; le bicarbonate de potasse $\text{KO}, 2(\text{CO}^2)$.

CARBONATE NEUTRE DE POTASSE. KO, CO^2 .

On désigne souvent ce sel dans le commerce sous les noms d'*alcali végétal*, *sel de tartre*, *alcali dulcifié*, ou simplement de *potasse*.

Propriétés.

Le carbonate neutre de potasse a une saveur âcre et légèrement caustique. Il est très soluble dans l'eau et déliquescent ; l'eau en dissout à la température ordinaire un poids égal au sien ; sa réaction est alcaline. Il cristallise en tables rhomboïdales qui contiennent 2 équivalents d'eau.

Le carbonate neutre de potasse est insoluble dans l'alcool, fusible à une température rouge, et indécomposable par la chaleur seule ; mais lorsqu'on le soumet à l'action de la vapeur d'eau, il est décomposé et se transforme en hydrate de potasse.

Le charbon à une température rouge, agit sur le carbonate de potasse et donne naissance à du potassium ; c'est sur cette réaction qu'est fondée la préparation du potassium par le procédé de M. Brunner.

La chaux en présence de l'eau transforme le carbonate de potasse en hydrate de potasse.

Préparation.

Les végétaux contiennent de la potasse unie à divers acides organiques, tels que les acides acétique, malique, oxalique, tartrique, etc. Lorsqu'on soumet ces sels à la calcination, on les décompose en carbonate de potasse qui se retrouve dans la cendre du végétal.

On donne le nom de potasse du commerce à la partie soluble des cendres que l'on a évaporée à siccité.

Le carbonate de potasse provenant de la lessive des cendres n'est pas pur ; il est toujours mélangé à différents sels solubles, tels que le sulfate, le chlorure et le silicate potassique.

La quantité de carbonate de potasse réelle contenue dans les potasses

du commerce varie avec les essences de bois qui ont servi à préparer les cendres. (V. la *Potasse*.)

D'après M. Berthier, la potasse la plus pure est celle qui provient des cendres du bouleau, et la moins pure est celle du pin. On peut dire que 100 kilogrammes de cendres donnent ordinairement 10 kilogrammes environ d'un résidu soluble qui porte le nom de *salin*.

Les sels qui accompagnent le carbonate de potasse étant beaucoup moins solubles que ce dernier sel, on purifie souvent les salins en les traitant par leur poids d'eau froide, qui dissout le carbonate de potasse, et laisse en grande partie les sels étrangers. La dissolution, évaporée à sec, donne du carbonate de potasse plus pur que le salin.

Le salin est ordinairement coloré en brun par des matières organiques; lorsqu'il a été calciné au contact de l'air, il devient blanc, et on lui donne le nom de *potasse perlasse*.

Les potasses portent dans le commerce des noms qui rappellent leur origine.

On connaît les potasses d'*Amérique, de Russie, des Vosges, de Trèves, etc.*

On prépare le carbonate de potasse parfaitement pur par l'un des procédés suivants :

1° On trouve dans le commerce du bicarbonate de potasse, que l'on peut facilement purifier par cristallisation : en soumettant ce sel à une légère calcination dans un creuset de platine, on le transforme en carbonate neutre de potasse.

2° On peut obtenir encore du carbonate de potasse pur, en soumettant à la calcination de la crème de tartre (bitartrate de potasse). La potasse ainsi préparée porte le nom de potasse du tartre.

Le carbonate neutre de potasse s'obtient aussi en calcinant un mélange de bitartrate de potasse et d'azotate de potasse. Le produit de la calcination jouit de propriétés différentes suivant les proportions de tartre de potasse et de nitre qui ont été employées.

On donne le nom de *flux noir* au produit de la calcination d'un mélange de poids égaux de crème de tartre et d'azotate de potasse. Le flux noir contient toujours un excès de charbon qui n'a pas été brûlé : il est employé dans la voie sèche comme réductif et comme fondant.

Le *flux blanc* s'obtient en calcinant une partie de crème de tartre et deux parties d'azotate de potasse. Il n'agit que comme fondant et non comme réductif, parce qu'il ne contient pas de charbon libre.

Usages.

Le carbonate neutre de potasse est surtout employé dans la fabrication des savons mous, dans celles du cristal et du bleu de Prusse. Il sert aussi quelquefois à transformer en azotate de potasse les azotates de chaux et de magnésie contenus dans les matériaux salpêtrés.

BICARBONATE DE POTASSE. $\text{KO}_2(\text{CO}_2)_2, \text{HO}$.

Le bicarbonate de potasse cristallise en prismes rhomboïdaux, qui contiennent un équivalent d'eau. Chauffé à 100° , il perd son eau et son acide carbonique, et se transforme en carbonate neutre. Il est inaltérable à l'air et beaucoup moins soluble dans l'eau que le carbonate neutre de potasse ; il ne se dissout que dans quatre fois son poids d'eau froide. Sa réaction est alcaline : lorsqu'on fait bouillir sa dissolution, on le transforme d'abord en sesquicarbonate, et ensuite en carbonate neutre. Toutefois cette décomposition s'effectue avec assez de lenteur pour qu'on puisse purifier le bicarbonate de potasse, sans perte considérable, en le laissant se déposer d'une dissolution bouillante. La dissolution du bicarbonate de potasse ne doit jamais être faite dans un vase de fer, attendu qu'une certaine quantité de fer entrerait en dissolution, et colorerait le sel en jaune.

Les sels de magnésie, qui sont immédiatement précipités par le carbonate neutre de potasse, ne sont pas troublés par le bicarbonate : cette propriété permet de distinguer facilement ces deux sels l'un de l'autre.

Pour obtenir le bicarbonate de potasse, on dissout une partie du carbonate de potasse du commerce dans 4 à 5 parties d'eau, et l'on fait passer jusqu'à refus de l'acide carbonique dans la dissolution. Il se dépose bientôt des cristaux de bi-carbonate qu'on lave avec de petites quantités d'eau froide. Il arrive souvent que l'acide carbonique, avant de former des cristaux de bicarbonate dans une dissolution de carbonate de potasse du commerce, y détermine d'abord un précipité floconneux d'alumine ou de silice ; on doit alors filtrer la liqueur avant de continuer le dégagement d'acide carbonique.

On peut employer dans cette préparation l'acide carbonique provenant de la décomposition d'un carbonate par un acide, ou bien l'acide carbonique qui se dégage des eaux gazeuses, ou même celui qui provient de la fermentation spiritueuse.

D'après M. Wœhler, on obtient avec la plus grande facilité le bicarbonate de potasse en soumettant à l'action de l'acide carbonique le carbonate neutre de potasse qui se forme dans la calcination de la crème de tartre et qui est encore mélangé de charbon : la présence du charbon facilite l'absorption de l'acide carbonique. Toutefois ce mélange doit être mouillé avec un peu d'eau pure, qui facilite l'absorption de l'acide carbonique. Le bicarbonate mélangé de charbon est traité par l'eau bouillante qui le dissout, et le laisse déposer en cristaux par le refroidissement.

Le bicarbonate de potasse est employé dans le traitement de la goutte et de la gravelle.

SESQUICARBONATE DE POTASSE. $(KO)^2, (CO^2)^3$.

On prépare ce sel en faisant bouillir pendant quelque temps une dissolution de bicarbonate de potasse, ou en dissolvant dans l'eau 100 parties de carbonate neutre, et 131 p. de bicarbonate, et faisant cristalliser la liqueur.

Le sesquicarbonate de potasse présente des caractères qui rappellent à la fois les propriétés du carbonate neutre et celles du bicarbonate de potasse.

ALCALIMÉTRIE.

On donne le nom d'alcalimétrie aux opérations analytiques qui ont pour but de déterminer la quantité réelle d'alcali contenu dans les carbonates de potasse et de soude du commerce.

Ces sels ne sont presque jamais purs. Ils renferment ordinairement des matières insolubles, de l'eau, des chlorures et des sulfates. Dans la plupart des cas, le seul sel important à doser dans la potasse ou la soude du commerce est l'alcali libre ou carbonaté : les autres substances ont ordinairement peu de valeur, et l'on ne cherche pas à en évaluer la proportion dans les essais alcalimétriques.

Le principe de l'alcalimétrie est fort simple. Étant donnée une dissolution étendue d'alcali libre, de carbonate, de chlorure et de sulfate de potasse, ou de soude, si l'on introduit dans ce mélange un acide étendu, l'acide sulfurique par exemple, cet acide porte uniquement son action sur l'alcali libre ou carbonaté : tant que l'acide n'est pas en assez grande quantité pour produire un sulfate de la formule MO, SO^3 , la liqueur possède une réaction alcaline : lorsque la base est saturée, la liqueur devient neutre aux papiers réactifs ; mais pour peu qu'on dépasse le terme de saturation, et que l'on ajoute une quantité d'acide sulfurique plus grande que celle qu'il faut employer pour produire le sel neutre MO, SO^3 , la liqueur rougit le papier bleu de tournesol : ce caractère indique que l'opération est terminée.

Supposons qu'une potasse du commerce, qui est en général impure, contienne un équivalent du carbonate de potasse KO, CO^2 ; il faudra évidemment un équivalent d'acide sulfurique SO^3, HO pour décomposer ce sel. On aura $KO, CO^2 + SO^3, HO = KO, SO^3 + CO^2 + HO$.

Si la potasse que l'on analyse, au lieu d'être un carbonate impur, était de la potasse absolument pure KO ; l'expérience prouve que pour neutraliser 48^{rs},807 de cette potasse ; il faudrait employer exactement 5 grammes d'acide sulfurique monohydraté SO^3, HO . La potasse et l'acide sulfurique se trouveraient alors dans le rapport d'équivalents égaux, et leurs propriétés alcalines et acides disparaîtraient complètement.

Que l'on prenne 4,807 d'une potasse, contenant de l'eau, de l'acide carbonique, du chlorure de potassium et du sulfate de potasse (tel est le cas de la potasse du commerce); il est évident que si pour la neutraliser, au lieu de 5 grammes d'acide sulfurique monohydraté, on n'emploie que 2^{sr},5 d'acide, c'est que cette potasse contient 50 p. 100 de potasse pure KO et 50 p. 100 de corps étrangers. Si 1 gramme d'acide avait suffi à la neutralisation de 4^{sr},807 d'une autre potasse, c'est que cette potasse contenait 20 p. 100 d'alcali réel, et 80 centièmes des matières étrangères.

On voit que dans les essais alcalimétriques on apprécie la quantité de carbonate alcalin contenu dans un mélange salin, en déterminant la proportion d'acide sulfurique qu'il faut employer pour opérer la transformation du carbonate alcalin en sulfate neutre.

Richter déterminait, au moyen de la balance, la quantité d'acide sulfurique à employer, pour opérer la saturation; mais l'opération était longue, et présentait toutes les difficultés d'une analyse ordinaire.

Vauquelin appréciait la richesse d'une potasse en le neutralisant par de l'acide azotique d'une densité connue: la force de cet acide azotique était établie en déterminant, par une expérience préalable, la quantité qui était nécessaire pour saturer un certain poids de potasse à l'alcool.

Descroizilles introduisit un grand perfectionnement dans les analyses alcalimétriques, et les rendit véritablement pratiques, en substituant les mesures aux poids; il proposa le premier de déterminer la proportion d'acide sulfurique, en mesurant le volume de cet acide qu'il fallait employer pour opérer la saturation, au lieu de la peser comme on l'avait fait avant lui.

Enfin M. Gay-Lussac, conservant le principe de Descroizilles, apporta de nouveaux perfectionnements dans les analyses alcalimétriques, et les rendit à la fois faciles et exactes. Nous emprunterons au travail de M. Gay-Lussac les détails suivants.

Au lieu de peser 4^{sr},807 de la potasse à essayer, on en pèse 48^{sr},07, c'est-à-dire dix fois plus; on la dissout dans une quantité d'eau telle que la dissolution occupe un demi-litre ou 500 centimètres cubes, et, au moyen d'une pipette de 50 centimètres cubes, on en prélève la dixième partie, c'est-à-dire 4,807, qu'on transporte dans le vase où la neutralisation doit être faite.

On peut donc faire ainsi dix analyses avec un seul échantillon: au lieu d'employer, pour la saturation, de l'acide sulfurique concentré, on se sert d'acide étendu; l'acide dont Descroizilles a proposé le premier l'emploi, et qui a été conservé par M. Gay-Lussac, est préparé avec 5 grammes d'acide sulfurique monohydraté dissous dans une quantité d'eau telle, que le mélange occupe à la température de + 15° un volume de 50 centimètres cubes.

Pour préparer une certaine quantité de cet acide faible, qu'on appelle *acide sulfurique normal*, on dissout 100 grammes d'acide sulfurique monohydraté dans l'eau, de manière à compléter le volume d'un litre. Cet acide contient, comme on le voit, l'acide sulfurique et l'eau dans le même rapport que l'acide de Descroizilles. Le petit ballon en verre A, (pl. 18, fig. 2) rempli d'acide sulfurique concentré jusqu'au trait BC, contient 100 grammes d'acide sulfurique et sert à préparer l'acide normal.

Pour apprécier le volume d'acide sulfurique nécessaire pour saturer la potasse, on introduit l'acide sulfurique normal dans une burette graduée qui porte le nom de *burette alcalimétrique*.

La burette alcalimétrique de M. Gay-Lussac est divisée en demi-centimètres cubes. 100 divisions de cette burette contiennent 5 grammes d'acide sulfurique monohydraté. Il est donc évident qu'une potasse essayée sous le poids de 4,807, qui exigerait pour sa neutralisation 100 divisions d'acide sulfurique normal contenues dans la burette, serait de la potasse absolument pure, et qu'une autre potasse qui exigerait 60 divisions d'acide normal contiendrait seulement 60 p. 100 de son poids de potasse réelle. Ces divisions ou degrés de la burette alcalimétrique expriment donc le *titre pondéral* de l'alcali soumis à l'expérience : 60 divisions de la burette indiquent que la potasse essayée contient par quintal métrique 60 kilogrammes de potasse pure.

Il ne faut pas confondre le titre pondéral avec le degré alcalimétrique d'un alcali.

Le degré alcalimétrique de Descroizilles n'a pas la même valeur que le degré centésimal : dans le procédé de Descroizilles, au lieu d'opérer dans chaque essai sur 4,807 de potasse, on opérait sur 5 grammes, et le degré alcalimétrique était le nombre de divisions d'acide sulfurique normal qu'il fallait employer à leur neutralisation. Quand on dit qu'un alcali est à 60 degrés alcalimétriques, cela signifie que 100 kilogrammes de la potasse essayée contiennent en potasse une quantité pouvant saturer 60 kilogrammes d'acide sulfurique concentré.

DÉTERMINATION DU TITRE PONDÉRAL D'UNE POTASSE.

Pour déterminer le titre pondéral d'une potasse, on prélève plusieurs échantillons de la potasse à essayer; ces échantillons sont mêlés ensemble, réduits en poudre, et l'on en pèse 48^{gr},07. Cette quantité est introduite dans une cloche à pied I (pl. 18, fig. 6) qui contient un demi-litre jusqu'au trait JK; on y verse 3 et 4 décilitres d'eau, et l'on facilite la dissolution du sel en l'écrasant avec l'agitateur L (pl. 18, fig. 5). Lorsque la dissolution est faite, l'agitateur est lavé avec soin, et l'on complète le demi-litre en ajoutant de l'eau jusqu'à ce que la surface du liquide affleure le trait JK.

On prend la dixième partie de la dissolution précédente, au moyen de la pipette M (pl. 18, fig. 3) qui contient 50 centimètres cubes jusqu'au trait NO. On vide la pipette dans le vase P (pl. 18, fig. 4); on le place sur une feuille de papier blanc, pour apprécier les changements de couleur que doit éprouver la teinture de tournesol qui a été ajoutée dans la dissolution alcaline, de manière à la teindre légèrement en bleu.

Cette opération préliminaire étant terminée, on remplit la burette H jusqu'à son zéro, avec de l'acide sulfurique normal, et l'on verse peu à peu cet acide dans le vase P, auquel on imprime un mouvement circulaire alternatif.

La teinture de tournesol ne change pas d'abord de couleur, et l'acide carbonique ne se dégage pas, parce que cet acide se porte sur le carbonate de potasse qui n'a pas encore été décomposé et produit du bicarbonate de potasse. Mais lorsque la moitié de la saturation est dépassée, et qu'elle est arrivée aux 11/20 environ, l'acide carbonique commence à se dégager et la liqueur prend une teinte d'un *rouge vineux* due à l'acide carbonique. On continue alors à ajouter l'acide, sans cesser d'agiter la liqueur; on essaie de temps en temps sa réaction, en y plongeant une baguette de verre, et en faisant avec cette baguette un trait sur un papier bleu de tournesol. Tant que la marque laissée sur le papier ne se colore pas en rouge *d'une manière permanente*, c'est que cette réaction est due à l'acide carbonique, et qu'il reste encore du carbonate à décomposer; mais lorsque la liqueur prend subitement la teinte *pelure d'oignon*, et que le trait rouge fait sur le papier devient *persistant*, l'opération peut être considérée comme terminée.

On lit alors sur la burette le nombre de divisions employées à la saturation: s'il a fallu, par exemple, 55 divisions, c'est que la potasse contenait les 55 centièmes de son poids d'*alcali réel*.

Ordinairement, on ne se contente pas d'un seul essai: on en fait deux ou trois; le premier sert à indiquer approximativement la limite de la saturation qu'on atteint avec plus d'exactitude en répétant l'expérience. Cette analyse ne demande que quelques minutes et donne à 4 ou 5 millièmes près le titre réel d'un alcali.

Si l'on veut rendre les analyses alcalimétriques très exactes, il est indispensable de faire éprouver au titre observé une légère correction.

Pour reconnaître le moment où le carbonate de potasse est complètement décomposé, on est obligé d'ajouter un petit excès d'acide sulfurique, afin de donner à la liqueur une teinte rouge pelure d'oignon; le titre obtenu est donc toujours trop fort: pour le rendre exact il faut déterminer la quantité d'acide sulfurique qui a été ajoutée en excès.

Supposons que, la dissolution étant neutre, on ajoute deux gouttes d'acide sulfurique en excès, afin d'obtenir une liqueur qui produise sur le

papier de tournesol des traits rouges persistants ; pour déterminer la valeur de ces deux gouttes, et les retrancher de l'indication donnée par la burette, on examine combien il faut de gouttes d'acide normal pour représenter une division de la burette, et on calcule la fraction de centimètre cube que représentent les deux gouttes d'acide employées pour rendre la teinte rouge persistante. Si, par exemple, chaque demi-centimètre cube ou chaque grande division de la burette représente 10 gouttes, dans l'exemple que nous avons choisi, il faudra retrancher deux dixièmes de division pour obtenir le titre réel.

Le titre, au lieu d'être de 55, sera de $55 - 0,2 = 54,8$.

La potasse contiendra donc 54,8 0/0 de son poids d'alcali réel, ou 548 kilog. par quintal métrique.

DÉTERMINATION DU TITRE PONDÉRAL DE LA SOUDE.

Le carbonate de soude du commerce n'a de valeur que par la soude qu'il contient à l'état de carbonate ou à l'état caustique. On en détermine le titre par une méthode entièrement semblable à celle qui a été décrite pour la potasse ; seulement comme l'équivalent de la soude est plus léger que celui de la potasse, il faut une proportion moins grande de carbonate de soude pour saturer la même quantité d'acide, et au lieu d'employer 4^{sr},807, on n'opère que sur 3^{sr},185 de soudé à analyser.

Si cette quantité représentait de la soude pure, elle exigerait pour sa saturation 5 gr. d'acide sulfurique concentré ou 100 demi-centimètres cubes d'acide sulfurique normal (100 divisions de la burette alcalimétrique de M. Gay-Lussac).

Pour faire l'analyse d'une soude du commerce, on dissout 31^{sr},850 de la soude à essayer dans une quantité d'eau telle que cette dissolution représente 500 centimètres cubes. On prend 50 centimètres cubes de cette liqueur avec la pipette M, et l'on opère la saturation en suivant les précautions indiquées précédemment. S'il faut pour la neutralisation 40 divisions de la burette H, c'est que la soude essayée contient les 40 centièmes de son poids de soude pure NaO.

La soude du commerce est quelquefois mélangée à des sulfures, des sulfites ou des hyposulfites, qui, se trouvant décomposés par l'acide sulfurique comme les carbonates, prennent une certaine quantité d'acide et rendent l'analyse inexacte. Dans l'essai d'une soude contenant des sulfures, il est indispensable de les décomposer et de les transformer en sulfates, comme l'ont recommandé MM. Gay-Lussac et Welter, en calcinant la soude avec quelques centièmes de chlorate de potasse.

La soude artificielle du commerce contient assez souvent de la *soude caustique* ; on peut en apprécier la proportion d'une manière suffisamment exacte, en suivant une méthode que l'on doit à M. Barreswil. On décom-

pose la soude, que nous supposons plus ou moins caustique, par un excès de chlorure de barium. Le carbonate alcalin produit du carbonate de barite, tandis que la soude libre, réagissant sur le chlorure de barium, forme une quantité de barite libre qui est proportionnelle à la quantité de soude existant dans le carbonate.

On jette la liqueur sur un filtre qui retient le carbonate de barite produit par le carbonate de soude. On lave le précipité et l'on fait passer dans les liqueurs, réunies aux eaux de lavage, un courant d'acide carbonique. Le poids de carbonate de barite obtenu en second lieu indique la proportion de soude libre renfermée dans le carbonate de soude essayé.

ESSAI DES CENDRES.

Nous décrirons l'essai des cendres, comme exemple d'une analyse faite sur une matière très pauvre en alcali, et contenant une grande quantité de matières terreuses.

On pèse 48,07 de cendres ; on les fait bouillir pendant quelques minutes avec 7 à 8 fois leur poids d'eau commune, on jette le mélange sur un filtre où l'on achève de le laver avec de nouvelle eau bouillante ; on laisse égoutter la cendre ; et lorsque la liqueur filtrée est refroidie, on y ajoute de l'eau, de manière à obtenir exactement un demi-litre de dissolution alcaline.

Pour faire l'analyse alcalimétrique de cette liqueur qui est très faible, au lieu d'en prendre une seule pipette comme pour les essais ordinaires de potasse, on opère sur 2 ou 3 pipettes à la fois ; la saturation se fait à la manière ordinaire ; on divise par 2 ou par 3 le nombre de divisions de la burette d'acide normal employé à la saturation, et le quotient indique le titre pondéral de la cendre soumise à l'expérience. S'il a fallu, par exemple, 9 divisions d'acide sulfurique normal pour neutraliser 3 pipettes de la liqueur alcaline, on doit conclure que la cendre contenait $\frac{9}{3}$ ou 3 centièmes de son poids de potasse supposée pure et anhydre. La cendre d'un végétal ne pourrait pas être soumise directement à un essai alcalimétrique, parce qu'elle renferme toujours du carbonate de chaux qui saturerait une proportion correspondante d'acide normal : aussi l'analyse alcalimétrique ne doit-elle être faite que sur la partie soluble de la cendre.

TITRE D'UNE DISSOLUTION DE POTASSE OU DE SOUDE.

On remplit la pipette ordinaire avec la dissolution de potasse ou de soude qu'il s'agit d'analyser, et l'on sature cette dissolution par l'acide sulfurique normal. Supposons qu'il faille employer 80 divisions de la burette pour opérer la saturation ; on détermine la quantité de potasse correspondante au moyen de la proportion suivante :

$$100 : 4,807 :: 30 : x$$

$$x = 1,442.$$

Ainsi cinquante centimètres cubes de la dissolution alcaline contiennent 1^{er},442 de potasse; un litre en contiendra vingt fois plus, c'est-à-dire 28^{es},840. (1)

Analyse du sulfate de potasse contenu dans une potasse du commerce.

Cette analyse présente de l'intérêt; car dans plusieurs industries, comme celles du salpêtrier, du fabricant d'alun, etc., on peut remplacer la potasse par son sulfate. On sait du reste que le sulfate de potasse existe en proportions souvent considérables dans le carbonate de potasse du commerce.

Nous indiquerons donc ici le mode d'analyse proposé par M. Gay-Lussac pour la détermination du sulfate de potasse contenu dans les potasses ordinaires.

On pèse 248^{es},435 de chlorure de barium séché à l'air; on les dissout dans une quantité d'eau distillée telle que la dissolution représente exactement un litre.

Cette liqueur porte le nom de *chlorure de barium normal*; elle est faite de telle manière qu'elle précipite exactement son propre volume d'acide sulfurique normal.

D'après cette composition, le volume de la liqueur que l'on emploiera pour précipiter 4^{es},807 du sel soumis à l'analyse exprimera le nombre de kilog. de potasse pure contenue à l'état de sulfate dans un quintal métrique de potasse commerciale.

S'il a fallu employer, par exemple, 20 divisions de la burette pour précipiter exactement 4,807 de la potasse à analyser, c'est que cette potasse contient 20 centièmes de potasse KO à l'état de sulfate de potasse KO,SO³: pour déterminer par le calcul combien ces 20 p. de potasse doivent former de sulfate de potasse, on posera la proportion suivante:

$$589,30 : 1089,30 :: 20 : x$$

Potasse. Sulfate de potasse.

$$x = 36,9.$$

La potasse essayée contiendra donc 36,9 p. 0/0 de sulfate de potasse.

On reconnaît, à l'aide de décantations et de filtrations répétées, le terme de la précipitation du sulfate de potasse par le chlorure de barium.

Avant de verser le chlorure de barium normal dans la dissolution de potasse, il faut décomposer par un acide tout le carbonate qu'elle contient; sans cette précaution une partie du chlorure de barium serait précipitée à l'état de carbonate de barite, et l'analyse serait inexacte. On emploie pour cette décomposition un léger excès d'acide chlorhydrique ou d'acide azotique.

**Analyse d'un mélange de carbonate de potasse, de sulfate de potasse
et de chlorure de potassium.**

Les deux premiers sels sont dosés l'un par l'acide sulfurique normal, l'autre par le chlorure de barium normal, comme il vient d'être dit. Quant au chlorure de potassium, on peut facilement en déterminer la proportion avec une dissolution titrée d'azotate d'argent; on opère sur un poids connu de la potasse que l'on sature préalablement avec de l'acide azotique.

Analyse de l'azotate de potasse ou de l'azotate de soude.

Pour analyser l'azotate de potasse, on en pèse 4^{gr},807 que l'on mêle avec la moitié de leur poids de charbon de bois et 4 à 5 parties d'une matière inerte, comme le sel marin; ce sel, par sa présence, s'oppose à une réaction trop vive du charbon sur le nitre, qui occasionnerait une perte de matière. Après avoir calciné le mélange jusqu'au rouge dans une cuillère à projection, on obtient un résidu formé de carbonate de potasse et de chlorure de sodium: on le laisse refroidir, on le dissout et on le neutralise par l'acide sulfurique normal. Le nombre de divisions de cet acide employé pour la saturation, indique le nombre même de centièmes de potasse qui se trouve dans 4,807 de nitre brut. Il ne reste plus qu'à calculer à quelle quantité de nitre correspond la proportion de potasse que l'on a trouvée. Supposons qu'il ait fallu 40 divisions d'acide normal, nous établirons la proportion:

$$\begin{array}{r} \text{Potasse} \qquad \text{Azotate de} \\ \qquad \qquad \text{potasse.} \\ \hline 589,30 : 1264,30 :: 40 : x \\ \qquad \qquad \qquad x = 85,7. \end{array}$$

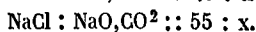
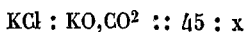
Le nitre brut contenait donc 85,7 d'azotate de potasse pur; le complément à 100 consiste en substances étrangères qui sont ordinairement de l'eau, du chlorure de potassium et du chlorure de sodium.

Le nitre cubique ou azotate de soude qui vient du Pérou, et dont les fabriques de produits chimiques font maintenant un grand usage, peut être analysé comme l'azotate de potasse: on opère sur 3,185 de ce sel. Les azotates sont dosés avec plus d'exactitude par une autre méthode qui a été indiquée en traitant de l'azotate de potasse.

Analyse d'un mélange de carbonate de potasse et de carbonate de soude.

On transforme ces deux sels en chlorure au moyen de l'acide chlorhydrique, et on calcine les chlorures produits afin de chasser l'excès d'acide. On prend 50 grammes du mélange, que l'on fait dissoudre dans l'eau et que l'on analyse en déterminant l'abaissement de température qu'il produit en se dissolvant dans l'eau. (Voir *Chlorure de potassium.*) Supposons que l'on trouve ainsi dans le mélange 45 de chlorure de po-

tassium et 55 de sel marin. On transforme ces chlorures en carbonates d'après les proportions suivantes :



En substituant le poids des équivalents aux formules, on a :

$$\underbrace{932,50}_{\text{Chlorure de potassium}} : \underbrace{864,3}_{\text{Carbonate de potasse.}} :: 45 : x$$

$$x = 44,7.$$

$$\underbrace{730,37}_{\text{Chlorure de sodium}} : \underbrace{662,17}_{\text{Carbonate de soude.}} :: 55 : x$$

$$x = 58,3.$$

Le mélange était donc formé de 44,7 de carbonate de potasse et de 58,3 de carbonate de soude.

**Analyse d'un mélange de sulfate de potasse, de chlorure de potassium
et de sel marin (sel de varech).**

Cette analyse est intéressante au point de vue théorique ; elle peut d'ailleurs trouver une application pratique dans l'essai des sels de varech , qui, à part deux ou trois centièmes de carbonate de soude et quelques millièmes d'iodures, de bromures et d'hyposulfites alcalins, sont formés principalement de sulfate de potasse, de chlorure de potassium et de sel marin.

On pèse 48^{gr},05 de sels de varech, on les dissout dans de l'eau de manière à obtenir un demi-litre de liqueur ; on en prend avec une pipette la dixième partie, ou 50 centimètres cubes, qu'on introduit dans un vase à précipité, et on les sursature par quelques gouttes d'acides azotique ou chlorhydrique.

Le chlorure de barium normal ajouté dans cette liqueur indique le titre de cette dissolution en sulfate de potasse : soit 12 le nombre de divisions de chlorure de barium normal employées ; cela veut dire que le sel de varech contient 12 p. 100 de potasse à l'état de sulfate, ou 22,19 p. 100 de sulfate de potasse.

Cette opération étant terminée, on prend 55 à 60 grammes de sel de varech qu'on dissout dans l'eau et qu'on précipite exactement par une dissolution de chlorure de barium. Le sel de barite n'exercera aucune action sur le chlorure de potassium et sur le sel marin, mais convertira en chlorure de potassium tout le sulfate de potasse ($\text{BaCl} + \text{KO}, \text{SO}^3 = \text{BaO}, \text{SO}^3 + \text{KCl}$).

La liqueur est séparée du précipité par le filtre et évaporée à siccité ; le résidu, refroidi et pulvérisé, ne consiste plus qu'en un mélange de chlorure de potassium et de chlorure de sodium ; on l'analyse par la méthode précédemment décrite. Soit 45 la proportion du chlorure de potassium, celle du chlorure de sodium sera par conséquent de 55. Mais ces

deux quantités doivent subir une réduction, parce que les 22,19 p. de sulfate de potasse, en se changeant en chlorure, n'ont donné que 18,97 p. de chlorure de potassium. Cette perte de poids de $22,19 - 18,97 = 3,22$ est donc la perte qu'éprouvent 100 parties de sel de varech lorsqu'on transforme en chlorure de potassium le sulfate de potasse qui s'y trouve. Ces 100 parties se trouvent ainsi ramenées à 96,78. Il faudra donc réduire dans le rapport de 100 à 96,78 les 45 parties de chlorure de potassium et les 55 parties de sel marin, ce qui donnera 43,55 et 53,23.

Si maintenant on retranche du premier de ces nombres, 43,55, les 18,97 parties de chlorure de potassium produites par la décomposition du sulfate de potasse, on trouve pour reste 24,58, qui représente la quantité de chlorure de potassium qui existait réellement dans le sel de varech. Le sel essayé présente donc la composition suivante :

Sulfate de potasse	22,19
Chlorure de potassium . . .	24,58
Chlorure de sodium	53,23
	100,00

La méthode que nous venons d'indiquer est due à M. Gay-Lussac; elle permet d'exécuter en quelques heures, avec une précision suffisante, une analyse très délicate.

Nous reproduirons ici une observation qui a déjà été présentée dans les généralités sur les sels et qui est applicable au mélange salin dont nous venons de parler.

Il pourrait arriver que, dans ce mélange, l'acide sulfurique fût combiné à la soude au lieu d'être uni à la potasse, et que le potassium fût combiné au chlore; mais cela n'affecterait en rien les méthodes d'analyse, parce que des proportions équivalentes de sulfate de soude et de chlorure de potassium agissent comme les mêmes sels transformés en sulfate de potasse et en chlorure de sodium. En d'autres termes, si on dissolvait directement dans l'eau un équivalent de sulfate de potasse et un équivalent de chlorure de sodium, cette dissolution serait en tout point identique avec celle qui résulterait de la dissolution d'un équivalent de sulfate de soude et d'un équivalent de chlorure de potassium.

Dans l'exemple qui a été choisi, on a admis dans les sodes de varech la préexistence du sulfate de potasse, du chlorure de potassium et du sel marin, parce qu'on retire ces sels par des évaporations successives.

COMPOSITION DES POTASSES DU COMMERCE.

On doit à M. Peisier un travail complet sur la composition des potasses du commerce. Ce chimiste a démontré que toutes les potasses contiennent une certaine quantité de soude, dont la présence avait du reste été indiquée précédemment par Descroizilles et M. Berthier. Les potasses doivent

être considérées comme des mélanges en proportions variables de potasse carbonatée ou hydratée; de sulfate de potasse, de chlorure de potassium et de carbonate de soude; elles contiennent en outre de la silice, de l'alumine, de l'acide phosphorique, de la chaux, des oxydes de fer et de manganèse qui les colorent en rouge ou en bleu.

Le tableau suivant représente, d'après M. Peisier, la composition des potasses du commerce.

	Potasse de Toscane.	Potasse de Russie.	Potasse d'Amérique.	Potasse Perlasse.	Potasse des Vosges.
Sulfate de potasse. . . .	13,47	14,11	15,32	14,38	33,84
Chlorure de potassium. .	0,95	2,09	8,45	3,64	9,16
Carbonate de potasse. . .	74,10	69,61	68,07	71,38	38,63
Carbonate de soude. . . .	3,01	3,09	5,85	2,31	4,17
Résidu insoluble.	0,65	1,21	3,35	0,44	2,66
Humidité.	7,28	8,82	indéterm.	4,56	5,34
Acide phosphor., chaux, silice, etc., perte. . . .	0,54	1,07	indéterm.	3,29	1,20
	100,00	100,00	"	100,00	100,00

Comme il peut être important dans plusieurs industries de constater la présence du carbonate de soude que l'on introduit souvent frauduleusement dans les potasses du commerce, ou qui s'y trouve naturellement, nous indiquerons un procédé qui permet de reconnaître dans une potasse moins d'un centième d'un sel de soude.

On pèse 2 grammes environ de potasse, que l'on dissout dans une petite quantité d'eau et que l'on décompose par un léger excès d'acide chlorhydrique. La liqueur est versée dans une petite capsule de platine, et évaporée à sec afin de chasser l'excès d'acide chlorhydrique. On reprend le résidu par l'eau, et l'on verse dans la liqueur quelques gouttes d'antimoniate de potasse grenu, préparé avec les précautions qui seront indiquées en traitant de l'antimoine. Pour peu que la potasse contienne de soude, il se forme par l'agitation un précipité grenu d'antimoniate de soude, dont le poids permet d'apprécier la quantité de soude qui se trouvait dans la potasse du commerce (Fremy).

PHOSPHATES DE POTASSE.

Lorsqu'on sature de l'acide phosphorique par du carbonate de potasse, on obtient par cristallisation un sel représenté par la formule $2\text{KO},\text{HO}$, PO_5 . Ses cristaux sont irréguliers et insolubles dans l'alcool.

Si l'on ajoute à ce sel un équivalent d'acide phosphorique, on produit un

nouveau phosphate de potasse représenté par la formule $\text{KO},(\text{HO})^2,\text{PhO}^5$, que l'on nomme ordinairement phosphate acide de potasse. Ce sel se dépose de ses dissolutions en cristaux volumineux et réguliers. Lorsqu'on le soumet à une température de 200° , il perd deux équivalents d'eau et se transforme en métaphosphate de potasse KO,PhO^5 .

Il existe un phosphate de potasse basique $(\text{KO})^3,\text{PhO}^5$, que l'on obtient en traitant un des phosphates précédents par de la potasse, et en enlevant l'excès de potasse au moyen de l'alcool. Ce sel est déliquescent et cristallise en aiguilles.

ARSÉNIATES DE POTASSE.

L'arséniate neutre de potasse a pour formule $(\text{KO})^2,\text{AsO}^5$: il est incristallisable et déliquescent ; on l'obtient en neutralisant de la potasse par l'acide arsénique.

Le bi-arséniate de potasse a pour formule $\text{KO},\text{AsO}^5,2\text{HO}$. On le prépare en ajoutant un équivalent d'acide arsénique au sel précédent ; la liqueur produit par l'évaporation des cristaux volumineux dont la forme primitive est l'octaèdre à base carrée. Ces cristaux sont inaltérables à l'air ; leur dissolution rougit faiblement le tournesol.

Il existe un arséniate de potasse basique $(\text{KO})^3,\text{AsO}^5$ que l'on obtient en traitant l'arséniate neutre de potasse par un excès de potasse ; ce sel donne par l'évaporation des aiguilles fines et déliquescentes.

ARSÉNITE DE POTASSE. $(\text{KO})^2,\text{AsO}^3$.

L'arsénite de potasse est blanc, difficilement cristallisable, déliquescent ; sa réaction est fortement alcaline ; lorsqu'on évapore sa dissolution à sec, elle donne une masse d'un blanc laiteux.

On obtient l'arsénite de potasse en faisant digérer de l'acide arsénieux avec un excès de potasse.

BORATE DE POTASSE.

L'acide borique peut se combiner en plusieurs proportions avec la potasse.

On connaît un borate basique qui a pour formule $(\text{KO})^2,\text{BO}^6$; ce sel est déliquescent, sa réaction est fortement alcaline ; il cristallise difficilement en aiguilles fines : on l'obtient en combinant par voie sèche un équivalent d'acide borique à 2 équivalents de potasse.

Le borate neutre de potasse KO,BO^6 se prépare en ajoutant 1 équivalent d'acide borique au sel précédent ; il cristallise en prismes rectangulaires qui contiennent 8 équivalents d'eau, ou en prismes réguliers à 6 pans correspondant par leur composition au borax rhomboédrique, et qui renferment 5 équivalents d'eau.

Il existe un borate acide ayant pour formule $\text{KO},(\text{BO}^6)^3,10\text{H}_2\text{O}$, et un sesquiborate : $(\text{KO})^3,(\text{BO}^6)^3,16\text{H}_2\text{O}$ (M. Laurent).

SILICATES DE POTASSE.

La silice paraît se combiner avec la potasse en un grand nombre de proportions. Si l'on fond une partie de silice avec quatre parties d'hydrate de potasse, et que l'on reprenne la masse par l'eau, on obtient une liqueur qui donne par l'évaporation de petits cristaux nacrés de silicate de potasse.

Les anciens chimistes donnaient le nom de *liqueur de cailloux* aux dissolutions de silice dans la potasse.

Les silicates de potasse étant difficiles à obtenir purs, leur composition n'a pas été jusqu'à présent déterminée exactement. Le sel que l'on produit en faisant fondre de la silice avec du carbonate de potasse paraît avoir pour formule $(\text{KO})^3,\text{SiO}^3$.

Le silicate de potasse est quelquefois nommé *verre soluble* ; il a donné lieu à une application intéressante que l'on doit à M. Fuchs. Ce chimiste a prouvé que le verre soluble empêche les corps organiques qui ont été trempés dans sa dissolution et que l'on dessèche ensuite, de brûler avec flamme. On peut donc employer le verre soluble pour préserver de l'incendie le bois qui entre dans les constructions.

On prépare d'une manière économique le verre soluble en faisant fondre ensemble, pendant six heures, dans un creuset réfractaire, 10 parties de carbonate de potasse, 15 parties de quartz pulvérisé, et 1 partie de charbon. La masse que l'on obtient présente un aspect vitreux, elle est colorée en noir par le charbon qui s'y trouve en excès ; elle se dissout entièrement dans l'eau bouillante ; sa dissolution est fortement alcaline.

Le silicate de potasse est remarquable par sa tendance à former des silicates doubles ; il entre dans la composition du verre de Bohême et dans celle du cristal.

Pour terminer l'histoire des sels de potasse, il nous reste à faire connaître les principales propriétés de quelques séries de sels qui ont été découvertes dans ces dernières années ; elles diffèrent de celles que nous avons examinées précédemment, en ce que leurs acides, au lieu d'être formés par la combinaison d'un corps simple avec l'oxygène ou l'hydrogène, contiennent trois et souvent même quatre éléments.

La molécule de ces nouveaux acides, en devenant plus complexe, devient aussi moins stable, et se rapproche, par sa mobilité ; des composés organiques.

NITROSULFATES (1).

Le bi-oxyde d'azote est absorbé par les sulfites alcalins à une température de -10 à -20° , et forme en s'unissant à ces sels des composés particuliers, qu'on a appelés *nitrosulfates*. Si, au lieu de faire réagir le bi-oxyde d'azote sur le sulfite alcalin à -10 ou -20° , on opère à la température ordinaire, il se produit un sulfate, et il se dégage du protoxyde d'azote dont le volume est égal à la moitié du volume du bi-oxyde d'azote soumis à l'expérience.

Les seuls nitrosulfates qui aient été examinés sont ceux de potasse et d'ammoniaque.

Le nitrosulfate de potasse se prépare en faisant passer du bi-oxyde d'azote dans du sulfite de potasse contenant un grand excès de potasse. Ce sel se dépose, au bout de quelques heures, sous la forme de prismes hexagones irréguliers, semblables aux cristaux d'azotate de potasse.

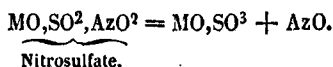
Pour obtenir le nitrosulfate d'ammoniaque, on fait une dissolution concentrée de sulfite d'ammoniaque, on la mêle avec 5 à 6 fois son poids d'ammoniaque liquide, et l'on y fait passer pendant plusieurs heures un courant de bi-oxyde d'azote. On voit se déposer peu à peu des cristaux incolores de nitrosulfate d'ammoniaque : il est indispensable de laisser dans la liqueur un excès d'ammoniaque qui donne de la fixité au sel. Ces cristaux sont lavés avec de l'eau ammoniacale froide, et desséchés à une basse température.

Les nitrosulfates sont remarquables par l'excessive mobilité de leurs éléments, et la facilité avec laquelle ils se décomposent sous l'influence d'un grand nombre de corps qui n'agissent que par leur présence. Ces sels se dédoublent facilement en protoxyde d'azote et en sulfate. La mousse de platine, l'oxyde d'argent, l'argent métallique, la poudre de charbon, les acides, etc., détruisent les nitrosulfates et en dégagent le protoxyde d'azote avec effervescence.

Leur dissolution aqueuse se décompose spontanément : cette décomposition est presque instantanée quand on fait intervenir l'action de la chaleur.

Un nitrosulfate abandonné à lui-même se détruit peu à peu, laisse dégager du protoxyde d'azote pur et se change en sulfate alcalin.

La transformation des nitrosulfates en sulfate et en protoxyde d'azote se conçoit facilement, puisque ces sels contiennent les éléments de 1 équivalent de protoxyde d'azote et de 1 équivalent de sulfate alcalin :



La composition des nitrosulfates a été déterminée directement en ana-

(1) Pelouze, *Ann. de chimie et de physique*, t. LX.

lysant ces sels cristallisés, ou en mesurant les volumes d'acide sulfureux et de bi-oxide d'azote qui sont absorbés par une dissolution de potasse caustique.

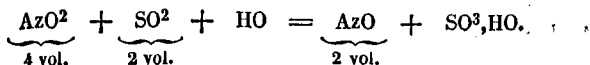
Lorsqu'on fait passer une dissolution concentrée de potasse dans un tube gradué contenant un mélange de 2 volumes de deutoxide d'azote et d'un volume d'acide sulfureux, les deux gaz se trouvent complètement absorbés. Si le mélange gazeux contient plus de 4 volumes de deutoxide d'azote pour 2 volumes d'acide sulfureux, l'excès de deutoxide d'azote reste libre. Si c'est le bi-oxide d'azote qui fait défaut, le nitrosulfate se trouve mêlé de sulfite de potasse.

On déduit de ces observations la composition des nitrosulfates; en effet, 4 volumes de bi-oxide d'azote représentent un équivalent AzO^2 , 2 volumes d'acide sulfureux expriment un équivalent d'acide sulfureux SO^2 . L'acide des nitrosulfates se compose donc de $AzO^2 + SO^2 = SAzO^4$.

L'acide nitrosulfurique n'a pu être retiré de ses combinaisons.

Dès qu'on verse un acide dans un nitrosulfate, l'acide contenu dans le sel se change aussitôt en acide sulfurique et en protoxide d'azote, ou en acide sulfureux et en bi-oxide d'azote.

Lorsqu'on abandonne à lui-même un mélange de 2 volumes de bi-oxide d'azote et d'un volume d'acide sulfureux en présence d'une petite quantité d'eau et à la température ordinaire, ces deux gaz disparaissent peu à peu, et produisent un volume de protoxide d'azote pur; l'eau tient en dissolution de l'acide sulfurique :



On peut admettre que dans cette réaction il se produit d'abord de l'acide nitrosulfurique qui se décompose ensuite en protoxide d'azote et en acide sulfurique.

L'acide nitrosulfurique ne paraît se combiner qu'aux bases alcalines. En effet, lorsqu'on verse du nitrosulfate de potasse dans un sel terreux ou métallique, il se produit aussitôt des sulfates, et il se dégage du protoxide d'azote.

SELS SULFAZOTÉS (1).

Lorsqu'on fait arriver un courant d'acide sulfureux dans une dissolution concentrée d'azotite de potasse, on donne naissance à une série de nouveaux acides formés d'oxigène, de soufre, d'hydrogène et d'azote qui ont été désignés sous le nom d'*acides sulfazotés*.

Ces acides contiennent les éléments de l'acide sulfureux, de l'acide

(1) Fremy, *Recherches sur les acides sulfazotés*, *Annales de chimie et de physique*, 3^e série, t. XV.

azoteux et de l'eau, mais ne présentent aucune des propriétés caractéristiques des corps qui les ont produits. Ils se rapprochent, par la mobilité de leurs éléments et par quelques unes de leurs propriétés, de certains acides organiques azotés.

On obtient d'une manière générale les principaux sels sulfazotés en soumettant l'azotite de potasse à l'action de l'acide sulfureux. La composition du sel sulfazoté qui prend naissance varie avec la proportion d'acide sulfureux que l'on a fait réagir sur l'azotite. Comme les différents sels sulfazotés se produisent successivement, et que ces sels se distinguent les uns des autres par des formes cristallines et des propriétés spéciales, il est assez facile de les obtenir dans un état de pureté absolue.

L'azotite de potasse qui sert à former les sels sulfazotés doit être préparé en saturant une dissolution concentrée de potasse pure avec le mélange d'acide azoteux et d'acide hypo-azotique que l'on produit en dissolvant l'amidon dans l'acide azotique.

L'action directe de l'acide sulfureux sur l'azotite de potasse donne naissance à la série suivante dont quelques termes ont été isolés :

	$SO^2, AzO^3, 3HIO = SAzH^3O^8;$
	$2SO^2, AzO^3, 3HIO = S^2AzH^3O^{10};$
Acide sulfazeux.	$3SO^2, AzO^3, 3HO = S^3AzH^3O^{12};$
Acide sulfazique	$4SO^2, AzO^3, 3HIO = S^4AzH^3O^{14};$
Acide sulfazotique	$5SO^2, AzO^3, 3HO = S^5AzH^3O^{16};$
	$6SO^2, AzO^3, 3HIO = S^6AzH^3O^{18};$
	$7SO^2, AzO^3, 3HO = S^7AzH^3O^{20};$
Acide sulfammonique.	$8SO^2, AzO^3, 3HIO = S^8AzH^3O^{22}.$

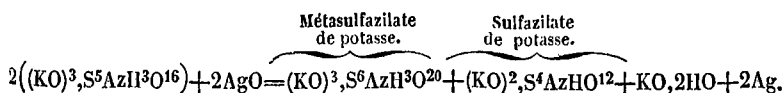
Les acides sulfazotés précédents sont tous représentés, comme on le voit, par une combinaison d'un équivalent d'acide azoteux et de 3 équivalents d'eau à laquelle s'ajoutent successivement un certain nombre d'équivalents d'acide sulfureux. Ils forment avec les bases les sels suivants :

Sulfazite de potasse	$(KO)^3, S^3AzH^3O^{12};$
Sulfazate de potasse	$(KO)^3, S^4AzH^3O^{14};$
Sulfazotate de potasse basique.	$(KO)^3, S^5AzH^3O^{16};$
Sulfazotate de potasse neutre	$(KO)^2, S^5AzH^3O^{16}, 2HIO;$
Sulfazotate de potasse et de plomb	$(KO)^3, (PbO)^3, 2(S^3AzH^3O^{16});$
Sulfazotate de potasse et de barite	$(BaO)^6, (KO)^3, 2(S^5AzH^3O^{16});$
Sulfammonate de potasse	$(KO)^4, S^8AzH^3O^{22}, 3HO;$
Sulfammonate d'ammoniaque.	$(AzH^3, HO)^4, S^8AzH^3O^{22};$
Sulfammonate de potasse et de barite	$(BaO)^3, KO, S^8AzH^3O^{22}, 6HIO;$
Sulfammonate d'ammoniaque et de barite	$(BaO)^3, AzH^3, HO, S^8AzH^3O^{22}, 6HIO.$

Les sels qui précèdent peuvent se modifier sous l'influence de quelques réactifs, et produire plusieurs sels sulfazotés nouveaux.

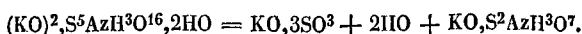
C'est ainsi que le sulfazotate de potasse basique $(KO)^3, (S^5AzH^3O^{16})$, traité

par de l'oxide d'argent, donne naissance à deux nouveaux sels, comme l'indique l'équation suivante :

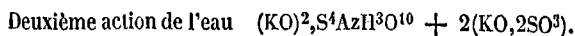
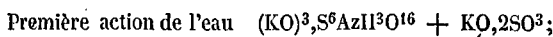


Le sulfazotate de potasse neutre $(\text{KO})^2, \text{S}^5\text{AzH}^3\text{O}^{16}, 2\text{HO}$ soumis à l'action de l'eau, se décompose en produisant du sulfate acide de potasse, et un nouveau sel sulfazoté nommé *sulfazilate de potasse*, qui a pour composition : $\text{KO}, \text{S}^2\text{AzH}^3\text{O}^7$.

Cette réaction est exprimée par la formule suivante :



Le sulfammonate de potasse $(\text{KO})^4, \text{S}^8\text{AzH}^3\text{O}^{22}$ éprouve dans l'eau une série de décompositions successives, et forme deux sels sulfazotés nouveaux en produisant en même temps du bisulfate de potasse :



En résumé, les sels sulfazotés qui se produisent dans la réaction de l'acide sulfureux sur l'azotite de potasse, ou ceux qui résultent de leur transformation, contiennent les acides suivants :

Acide sulfazeux.	$\text{S}^3\text{AzH}^3\text{O}^{12};$
Acide sulfazique.	$\text{S}^4\text{AzH}^3\text{O}^{14};$
Acide sulfazotique.	$\text{S}^5\text{AzH}^3\text{O}^{16};$
Acide métasulfazilique	$\text{S}^6\text{AzH}^3\text{O}^{20};$
Acide sulfazilique	$\text{S}^4\text{AzHO}^{12};$
Acide sulfazidique.	$\text{S}^2\text{AzH}^3\text{O}^7;$
Acide sulfammonique	$\text{S}^8\text{AzH}^3\text{O}^{22};$
Acide métasulfamidique.	$\text{S}^6\text{AzH}^3\text{O}^{16};$
Acide sulfamidique	$\text{S}^4\text{AzH}^3\text{O}^{10};$

Comme les acides sulfazotés sont tous formés des mêmes éléments, et qu'ils présentent entre eux une grande analogie, nous nous contenterons de donner ici leurs propriétés générales.

Propriétés générales des acides sulfazotés et de leurs sels.

Le groupement quaternaire qui constitue les acides sulfazotés n'est stable qu'en présence d'une base énergique: aussi décompose-t-on ordi-

nairement un acide sulfazoté lorsqu'on cherche à l'isoler ou même à le combiner à une base moins forte que la potasse.

On a pu cependant obtenir l'acide sulfazidique à l'état de liberté; mais cet acide est peu stable, et se décompose comme l'eau oxigénée sous l'influence des corps divisés ou d'une faible élévation de température.

Les acides sulfazotés doivent être considérés comme des acides polybasiques, et prennent plusieurs équivalents de base pour former des sels neutres.

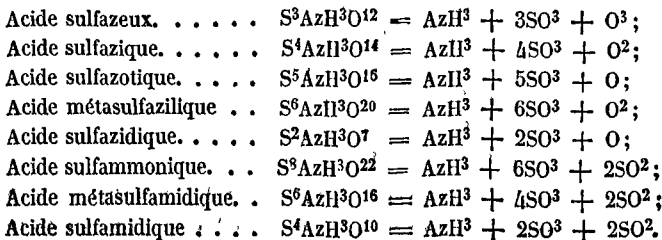
On ne connaît jusqu'à présent aucune combinaison d'un acide sulfazoté avec la soude.

Les sels sulfazotés solubles précipitent les sels de barite et ne forment pas de précipités dans les sels de strontiane; ils peuvent donc être employés pour caractériser ces deux bases.

Les sels sulfazotés à base de potasse se préparent avec facilité, et sont souvent remarquables par leur belle cristallisation. Le sulfazotate, le sulfazidate, le métrasulfazilate de potasse cristallisent en prismes volumineux. Le sulfazilate de potasse se dépose en aiguilles satinées d'un jaune d'or; la dissolution de ce sel est violette. Le sulfammonate de potasse, qui est à peine soluble dans l'eau, cristallise cependant en longs prismes soyeux; on peut l'obtenir directement en mélangeant des dissolutions concentrées de sulfite et d'azotite de potasse.

Les acides sulfazotés ont la propriété curieuse et tout à fait caractéristique de former, sous l'influence d'une légère chaleur ou par l'action de l'eau bouillante, de l'acide sulfurique et de l'ammoniaque. Selon la nature du sel sulfazoté, cette décomposition est accompagnée d'un dégagement d'oxigène ou d'acide sulfureux.

Les formules suivantes démontrent en effet que la plupart des acides sulfazotés peuvent être représentés dans leur composition par de l'ammoniaque, de l'acide sulfurique et de l'oxigène en excès; ou par de l'ammoniaque, de l'acide sulfurique et de l'acide sulfureux.



Plusieurs sels sulfazotés peuvent se décomposer spontanément en produisant des sulfates, des sulfites, et des sels ammoniacaux; les sels sulfazotés, à base de chaux et de barite, se décomposent quelquefois à la température ordinaire, en faisant entendre une sorte de décrépitation.

La présence d'un excès de base, donne de la stabilité aux sels sulfazotés.

On peut dire d'une manière générale que les quatre éléments qui constituent les acides sulfazotés se trouvent dans un état d'équilibre instable et tendent sous les influences les plus faibles à former des molécules plus simples, et à revenir en dernier lieu à un état permanent qui est celui du sulfate d'ammoniaque.

C'est ainsi que l'acide sulfammonique $S^8AzH^3O^{22}$, en perdant successivement 4 équivalents d'acide sulfurique, donne les acides : $S^6AzH^3O^{16}$ et $S^4AzH^3O^{10}$; ce dernier acide se transforme finalement sous l'influence de l'eau en bisulfate d'ammoniaque et en acide sulfureux : $AzH^3,HO,2SO^3 + 2SO^2$.

SULFOXI-ARSÉNIATES.

Cette nouvelle classe de sels, dont on doit la découverte importante à MM. Cloëz et Bouquet, est représentée d'une manière générale par la formule suivante : MO,AsO^3S^2 .

Les sulfoxi-arséniates contiennent, comme on le voit, un acide, l'acide sulfoxi-arsénique AsO^3S^2 qui peut être comparé à l'acide arsénique (AsO^3) dans lequel deux équivalents d'oxygène ont été remplacés par deux équivalents de soufre. Le sulfoxi-arséniate de potasse a été obtenu en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution de bi-arséniate de potasse ($KO,AsO^3,2HO$) : il se dépose, dans cette réaction, du sulfoxi-arséniate de potasse qui a pour formule : $KO,AsO^3S^2,2HO$, et qui correspond, comme on le voit, au bi-arséniate de potasse.

Le sulfoxi-arséniate de potasse est très peu stable ; on ne peut le faire dissoudre dans l'eau sans le décomposer. Lorsqu'il est bien desséché, il paraît inaltérable à l'air ; la chaleur le décompose.

L'acide sulfoxi-arsénique n'a pas été isolé ; lorsqu'on traite le sulfoxi-arséniate de potasse par un acide, les éléments de l'acide sulfoxi-arsénique se séparent aussitôt.

SODIUM.

Le sodium présente une grande analogie avec le potassium. Ce corps a été isolé par Davy, en décomposant la soude par la pile. Peu de temps après, MM. Thenard et Gay-Lussac ont démontré qu'on pouvait obtenir le sodium par l'action du fer sur la soude sous l'influence d'une température élevée.

On prépare actuellement le sodium par le procédé de M. Brunner, en

décomposant le carbonate de soude par le charbon, à l'aide de l'appareil que nous avons décrit en traitant de la préparation du potassium.

Propriétés.

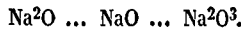
Le sodium est d'un blanc d'argent, d'un éclat métallique, quand sa section est récente; mais il se ternit immédiatement au contact de l'air. Sa densité est 0,972. Il entre en fusion à 90°, et se volatilise à une température rouge.

Le sodium est moins volatil que le potassium. Il décompose l'eau, comme ce dernier métal, à la température ordinaire. Lorsqu'on jette sur l'eau un morceau de sodium, il se fait un dégagement d'hydrogène; mais la chaleur produite par la réaction de ce métal sur l'eau n'étant pas aussi élevée que pour le potassium, le gaz ne s'enflamme pas.

Si l'on rend l'eau mucilagineuse au moyen de la gomme afin de diminuer les mouvements du métal, ou que l'on jette le sodium dans un verre qui ne contient que quelques gouttes d'eau, le métal s'échauffe considérablement, devient incandescent, et détermine bientôt l'inflammation de l'hydrogène.

Les autres propriétés du sodium se rapprochent entièrement de celles du potassium.

Le sodium se combine avec l'oxygène en trois proportions, et forme les oxides suivants :



Le sous-oxide et le peroxide se préparent comme le sous-oxide et le peroxide de potassium, et présentent les mêmes propriétés. Ainsi, le sous-oxide de sodium est décomposé par l'eau en dégageant de l'hydrogène : le peroxide perd 1 équivalent d'oxygène dans son contact avec l'eau, et donne 2 équivalents de soude : $\text{Na}^2\text{O}^3 + 2\text{HO} = 2(\text{NaO},\text{HO}) + \text{O}$.

On constate la même analogie entre le protoxide de sodium (soude) et le protoxide de potassium (potasse).

SOUDE. NaO.

On peut obtenir la soude anhydre NaO, en chauffant 1 équivalent de sodium (287,17) dans une quantité d'oxygène représentée par 100 parties.

L'hydrate de soude s'obtient, comme l'hydrate de potasse, par la décomposition du carbonate de soude par la chaux. Il se forme du carbonate de chaux et de l'hydrate de soude qui porte le nom de *soude à la chaux*. Cet hydrate, purifié par l'alcool, donne la *soude à l'alcool*.

L'hydrate de soude produit, comme l'hydrate de potasse, une élévation considérable de température en se dissolvant dans l'eau.

On peut facilement distinguer l'un de l'autre ces deux hydrates en les

abandonnant à l'air; la potasse reste déliquescente, tandis que la soude, après s'être d'abord liquéfiée, absorbe peu à peu l'acide carbonique de l'air, et se transforme en carbonate de soude, qui est efflorescent et tombe bientôt en poussière.

Dalton a construit une table qui permet de déterminer la quantité d'alcali que contient une dissolution de soude, d'après sa densité.

Nous la reproduirons ici :

Poids spécifique de la dissolution.	Quantité de soude correspondante	Poids spécifique de la dissolution.	Quantité de soude correspondante	Poids spécifique de la dissolution.	Quantité de soude correspondante
2,00	0,778	1,47	0,340	1,23	0,160
1,85	0,636	1,44	0,310	1,18	0,130
1,72	0,538	1,40	0,290	1,12	0,090
1,63	0,466	1,36	0,260	1,06	0,047
1,56	0,412	1,32	0,230		
1,50	0,368	1,29	0,190		

L'action des différents métalloïdes sur la soude est exactement la même que sur la potasse.

CARACTÈRES DES SELS DE SOUDE.

Les sels de soude ne présentent pas de caractères bien tranchés. Après s'être assuré qu'un sel ne précipite pas par les carbonates solubles, et qu'il est par conséquent à base de potasse, de soude, de lithine ou d'ammoniaque, on examine successivement les caractères des sels d'ammoniaque, de potasse et de lithine, et l'on reconnaît que le sel est à base de soude, lorsqu'il ne présente aucune des propriétés des sels formés par les trois bases précédentes.

Il existe cependant deux moyens directs de caractériser les sels de soude :

1° L'hyperiodate de potasse basique, en dissolution concentrée, forme un précipité blanc, peu soluble dans les sels de soude ;

2° L'antimoniote de potasse *grenu*, dissous dans l'eau froide, produit dans les sels de soude, même étendus, un précipité blanc, cristallin, qui exige environ 300 parties d'eau pour se dissoudre (Fremy).

Les sels de soude possèdent en outre la propriété de colorer en jaune la flamme extérieure du chalumeau.

CHLORURE DE SODIUM. NaCl.

Le chlorure de sodium, nommé souvent *sel marin*, est blanc, inodore, d'une saveur salée, mais agréable, d'une densité de 2,13. Il est à peine

soluble dans l'alcool anhydre. Sa solubilité dans l'eau a été déterminée par M. Gay-Lussac :

100	parties d'eau à	15°	dissolvent	35,81	de sel marin.
100	—	à	109,7	—	40,38

Le sel marin est donc presque aussi soluble à la température ordinaire qu'au terme de l'ébullition de l'eau qui en est saturée : aussi la dissolution bouillante, saturée de chlorure de sodium, n'en laisse-t-elle déposer que de petites quantités en se refroidissant.

Cette propriété permet de séparer facilement le sel marin de la plupart des autres sels, et particulièrement de l'azotate de potasse dont la solubilité dans l'eau augmente beaucoup avec la température.

On comprend en effet qu'en traitant par de l'eau bouillante un mélange de sel marin et d'azotate de potasse, une grande partie de l'azotate de potasse se dépose par le refroidissement, tandis que le sel marin reste en dissolution dans l'eau.

Le sel marin cristallise en cubes ou en trémies, qui sont produites par l'agglomération symétrique d'une foule de petits cubes. Ces cristaux sont anhydres et décrépitent fortement lorsqu'on les chauffe à 200 ou 300°. Ils se conservent à l'air par un temps sec, mais commencent à entrer en déliquescence quand l'hygromètre de Saussure marque 80 degrés.

Lorsqu'on fait cristalliser le chlorure de sodium entre — 40 et — 15°, ce sel se dépose en tables hexagonales symétriques, qui contiennent 4 équivalents d'eau, selon M. Mitscherlich, et 6 équivalents, selon M. Fuchs. Ces cristaux perdent leur eau très facilement.

Le chlorure de sodium est fusible au rouge, et se volatilise à une température plus élevée, en produisant des fumées blanches. Cette vaporisation s'accroît beaucoup dans un courant de gaz.

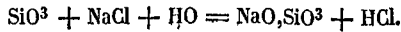
Le sel marin fondu peut cristalliser en cubes par le refroidissement. Dans cet état, il ne décrépite pas lorsqu'on le chauffe.

Quelques oxides, et principalement l'oxide de plomb, décomposent le sel marin dissous dans l'eau en produisant un chlorure métallique et de la soude caustique. Cette réaction se fait avec assez de facilité pour qu'on ait pensé à préparer industriellement la soude en traitant le sel marin par la litharge ($\text{NaCl} + \text{PbO} = \text{NaO} + \text{PbCl}$) : mais alors la soude contient toujours en dissolution une quantité considérable d'oxide de plomb. Le procédé de Leblanc pour fabriquer la soude présentant d'ailleurs des avantages incontestables sur tous les autres procédés de fabrication de soude artificielle, on a dû renoncer à utiliser l'action de la litharge sur le sel marin dans la préparation de la soude.

Le sel marin, décomposé par un excès de litharge, forme un précipité blanc d'oxichlorure de plomb hydraté, qui devient jaune par la chaleur.

Lorsqu'on chauffe un mélange de sel marin bien desséché et de silice,

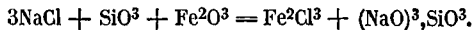
il ne se produit aucune réaction ; mais si l'on fait arriver sur le mélange un courant de vapeur d'eau, il se forme du silicate de soude et de l'acide chlorhydrique :



C'est sur cette réaction qu'est fondé l'emploi du sel marin dans le vernissage de quelques poteries, telles que les grès. On jette dans le four une certaine quantité de sel marin, qui se volatilise, et qui, en présence de la silice existant dans la pâte de la poterie et de la vapeur d'eau, produit du silicate de soude qui forme une couche vitreuse à la surface de la poterie.

On a jusqu'à présent essayé sans succès d'appliquer industriellement la réaction de la vapeur d'eau sur le mélange de silice et de sel marin, pour produire du silicate de soude et de l'acide chlorhydrique. L'acide que l'on obtient ainsi est trop faible pour être livré au commerce, et de plus le silicate de soude qui se forme recouvre le mélange de sel marin et de silice, et l'empêche d'être attaqué complètement par la vapeur d'eau.

Le sel marin peut encore produire du silicate de soude quand on le chauffe avec de la silice et du peroxide de fer.



Usages.

Les usages du sel marin sont nombreux ; ce sel sert à la préparation de la soude artificielle et du sulfate de soude ; il est employé, comme nous l'avons dit, dans le vernissage des poteries. Il sert à préparer l'acide chlorhydrique. On l'emploie aussi dans la fabrication des chlorures décolorants pour produire du chlore. L'économie domestique et l'agriculture en consomment de grandes quantités.

Le chlorure de sodium est un des sels les plus répandus dans la nature. Il existe en quantité considérable dans les eaux de la mer, dans les lacs et les sources salées. Il est aussi déposé dans la terre en couches abondantes, et porte alors le nom de *sel gemme* ou *sel de roche*.

SEL GEMME.

Le sel gemme est cristallisé, et souvent en masses transparentes d'un blanc laiteux ; il présente un clivage cubique facile. On le rencontre quelquefois en masses fibreuses.

Il est ordinairement coloré en gris par une petite quantité de bitume ; il possède souvent une teinte rougeâtre, qui est due à la présence de l'oxide de fer.

Le sel gemme se trouve, tantôt en couches contemporaines dans le terrain de trias, et particulièrement dans la formation des marnes irisées

(Vic, Dieuze, Norwich), tantôt en masses d'origine postérieure, en relation avec des roches ignées, des amas de gypse, de bitume, et souvent de soufre, soit dans les terrains jurassiques (Bec, Salzbourg), soit dans les terrains de craie (Pyrénées, Catalogne, Gallicie), soit même dans les terrains tertiaires.

Le sel gemme est quelquefois d'une grande pureté, tel est celui de Wieliczka; mais souvent il est mêlé de sulfate de chaux, d'argile, etc.

Certains échantillons de sel de Wieliczka présentent une particularité curieuse, qui a été examinée par MM. Dumas et H. Rose.

Lorsqu'on met ces sels dans l'eau, ils font entendre une suite de décrépitations, et dégagent un gaz, qui paraît être tantôt de l'hydrogène protocarboné pur, tantôt un mélange d'hydrogène protocarboné et d'hydrogène et d'oxyde de carbone. Il est probable que le gaz s'est trouvé emprisonné sous une pression plus ou moins forte entre les molécules de sel, dont il brise les couches dès qu'elles se trouvent amincies par l'action de l'eau, et produit alors une décrépitation.

On a essayé en France de vendre du sel gemme pulvérisé; mais jusqu'à présent ce produit n'a pas été admis dans la consommation, à cause sans doute de la présence des corps étrangers qu'il retient presque toujours, et de la lenteur avec laquelle il se dissout dans l'eau.

Le sel gemme présente toutes les propriétés du sel marin ordinaire; toutefois il est attaqué beaucoup plus lentement que ce dernier sel par l'acide sulfurique mono-hydraté, et ne décrépite pas lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur; sous ce double rapport, il ressemble au sel marin fondu.

Exploitation du sel gemme.

On exploite le sel gemme, soit à l'état solide par puits et galeries, soit à l'état liquide par dissolution.

Le sel gemme, extrait à l'état solide, est livré au commerce en bloc ou après avoir été préalablement concassé. Lorsque ce sel n'est pas très pur, on le dissout dans l'eau, et on le fait cristalliser en évaporant la dissolution par des procédés qui seront décrits plus loin.

L'exploitation du sel gemme par dissolution se fait par deux procédés: dans le premier, on divise l'intérieur de la mine en un certain nombre de compartiments ou chambres de dissolution, dans lesquelles on fait arriver des eaux douces qui dissolvent le sel; lorsqu'elles sont saturées, on enlève ces eaux au moyen d'un siphon, et on les soumet à l'évaporation.

Dans le second procédé, on atteint le gîte salifère avec un trou de sonde d'assez forte dimension, dans lequel on installe une pompe élévatoire à piston creux; on amène des eaux douces dans le trou; ces eaux dissolvant du sel deviennent de plus en plus denses, tombent au fond du trou, d'où on les enlève au moyen de la pompe, pour les évaporer ensuite.

Évaporation des eaux salées.

Les sources salées résultent de la dissolution du sel, provenant soit des bancs de sel gemme, soit d'argiles ou de terrains qui en sont plus ou moins imprégnés.

Ces sources se trouvent ordinairement dans les marnes bigarrées, le grès bigarré, et quelquefois dans le lias. Elles sont inexploitablement quand elles contiennent moins de 3 p. 100 de sel; leur maximum de richesse est de 26 à 27 p. 100 de sel, ce qui correspond à peu près à une saturation complète.

En général, les puits et les sources d'eau salée donnent des eaux trop pauvres pour qu'on puisse les évaporer immédiatement par l'action du feu; cette évaporation entraînerait à trop de frais.

On commence par évaporer les eaux à l'air libre dans des appareils qui portent le nom de *bâtiments de graduation*, qui sont disposés de manière à offrir une large surface d'évaporation (pl. 18, fig.9 et 10).

Les bâtiments de graduation se composent de vastes hangars, dans lesquels on construit un parallépipède rectangle en fagots d'épine. L'eau salée arrive au sommet des bâtiments de graduation dans des canaux qui communiquent avec des rigoles, portant des échancrures latérales qui déversent l'eau sur les fagots; l'eau en tombant se divise et s'évapore rapidement: le bâtiment est recouvert d'un toit qui le préserve de la pluie; on change à volonté la conduite des eaux, suivant la direction du vent, qui exerce une grande influence sur la rapidité de l'évaporation.

Les bâtiments de graduation sont ordinairement divisés en deux sections. La première reçoit les eaux de source; la seconde, les eaux qui ont déjà circulé sur les fagots.

Des pompes placées dans les intervalles et mises en mouvement par des roues hydrauliques, élèvent l'eau des réservoirs inférieurs et la portent dans des conduits qui la déversent sur les fagots.

Nous indiquerons ici la quantité de sel contenue dans une eau salée, qui passe à six reprises différentes sur les fagots; on verra que cette eau éprouve une concentration assez rapide.

1 ^{re} évaporation. —	L'eau contient.	5,42 p. 100 de sel.	
2 ^e —	—	7,34	—
3 ^e —	—	9,78	—
4 ^e —	—	12,98	—
5 ^e —	—	17,02	—
6 ^e —	—	20,00	—

A mesure que l'eau se concentre, il se dépose sur les fagots du sulfate de chaux mélangé ordinairement de carbonate de chaux et d'oxide de fer; ces dépôts sont enlevés de temps en temps.

Évaporation dans les chaudières.

Lorsque l'eau est arrivée à une concentration qui correspond environ à 15 ou 20° p. 0/0 de sel, on termine l'évaporation dans des chaudières.

Ce travail se compose de deux opérations distinctes, le *schlotage* et le *salinage*.

L'eau concentrée par les bâtiments de graduation est introduite dans la chaudière à schloter et soumise à une vive ébullition. Il se forme bientôt un abondant dépôt que l'on nomme *schlot*; ce dépôt est un sulfate double de soude et de chaux.

Le schlot est enlevé avec de grands râbles, et, au bout d'un certain temps, l'eau commence à *saliner* et le sel se dépose. Le schlotage et le salinage peuvent donc s'opérer dans la même chaudière.

On pousse plus ou moins rapidement le feu, suivant que l'on veut obtenir le sel en cristaux plus ou moins fins.

Le salinage peut durer plusieurs jours, on l'arrête lorsque le sel qui se dépose devient impur; on enlève alors les eaux-mères et on les remplace par une nouvelle eau à évaporer.

Les eaux-mères contiennent ordinairement des chlorures de magnésium et de sodium, du sulfate de magnésie, de l'iodure et du bromure de magnésium.

MARAIS SALANTS.

La salure des différentes mers n'est pas toujours la même; elle semble en général augmenter dans les points les plus profonds et les plus éloignés des continents, et diminuer dans le voisinage des grandes masses de glace.

Nous avons donné à l'article *Eau* la composition de l'eau de la mer: on se rappelle que l'eau des côtes de France contient environ 2,5 p. 0/0 de sel marin et de petites quantités d'autres sels, tels que des sels de potasse, du chlorure de magnésium, du sulfate de magnésie; des carbonates de chaux et de magnésie, du sulfate de chaux, des traces d'iodures et de bromures.

Marais salants de l'Ouest.

Dans les marais salants de l'Ouest, l'eau est introduite pendant la haute mer, au moyen de vannes en bois, dans un premier réservoir nommé *jas* dont la profondeur varie de 0^m,60 à 2^m. L'eau dépose dans le premier bassin les matières étrangères qu'elle tenait en suspension; en sortant du jas, elle est conduite, par un canal souterrain appelé *gourmas*, dans une suite de bassins que l'on nomme *couches*, et qui ont de 0^m,25 à 0^m,45 de profondeur.

L'eau passe des couches dans une rigole fort longue, appelée *mort*, qui

fait le tour des marais, et se trouve conduite dans de nouveaux bassins que l'on nomme *tables*. Enfin, en sortant des tables, l'eau arrive dans le dernier bassin appelé *muant*, qui la distribue, au moyen de petites rigoles, dans les *aires* ou *œillets* où le sel se dépose.

Quand la saison est favorable, l'eau arrive très concentrée dans les aires et commence à y *saliner*; on récolte généralement le sel tous les jours; les eaux-mères sont rejetées quand elles deviennent trop concentrées. Le sel est d'abord recueilli en petits tas sur le bord des œillets; on en fait ensuite des tas plus considérables que l'on abandonne à eux-mêmes pendant quelque temps; le sel s'égoutte et se purifie ainsi des sels déliquescents. On réunit ensuite tous les tas et on en forme de grandes masses qui portent le nom de *mulots*.

On recouvre les mulots d'une couche de terre glaise et l'on conserve ainsi le sel jusqu'au moment de la vente: le sel en mulots continue à se purifier des sels déliquescents, qui s'écoulent par de petits canaux ménagés dans la masse des mulots.

L'emplacement, l'exposition, la nature du terrain, sont d'une grande importance pour l'établissement d'un marais salant. Le terrain doit être uni, sans pente appréciable, et de nature glaiseuse.

Une partie du sel obtenu dans les marais salants n'est livré à la consommation qu'après avoir été lavé et souvent même soumis à un raffinage complet. Pour raffiner le sel, on le dissout dans l'eau; on précipite la magnésie qui s'y trouve à l'état de chlorure ou de sulfate, par de la chaux; on filtre la liqueur à travers des vases dont les fonds sont percés et recouverts de nattes, et l'on évapore la dissolution dans des chaudières jusqu'à ce qu'elle cristallise.

L'eau des marais salants présente souvent une couleur rouge foncée; ce phénomène curieux a été examiné par plusieurs savants et principalement par M. Payen et MM. Dunal et Joly, qui ont démontré que la couleur rouge des marais salants est due à des globules microscopiques qui sont de véritables *infusoires*.

SALINES DU MIDI.

Il existe sur les bords de la Méditerranée, dans le Languedoc et la Provence, un grand nombre de marais salants où l'on fabrique du sel blanc. Non seulement les eaux de la mer, mais aussi celles de plusieurs étangs salés, tels que ceux de Berre et de Lavalduc, servent à la fabrication du sel. Les eaux de Berre présentent à peu près la composition de l'eau de mer; celles de Lavalduc sont remarquables par leur salure et marquent de 15 à 16 degrés à l'aréomètre: les salines de Rassuen, du plan d'Aren et de Citis, qui fournissent à l'industrie plusieurs centaines de milliers de quintaux métriques de sel blanc, sont alimentées par les eaux de Lavalduc.

Le procédé d'extraction du sel contenu dans ces eaux est absolument le même que celui qu'on suit pour l'évaporation des eaux de la mer ; mais comme les eaux de Lavalduc sont très concentrées, elles exigent beaucoup moins d'espace pour être amenées à cristallisation.

L'eau salée est introduite par des pentes naturelles ou à l'aide de machines à vapeur dans de vastes réservoirs d'un mètre environ de profondeur sur un demi-hectare de superficie. Elle se concentre dans ces *chauffoirs* et y dépose des cristaux de sulfate de chaux. Lorsqu'elle commence à abandonner du sel marin, on la fait écouler par des canaux dans d'autres réservoirs un peu moins grands. L'eau dépose du sel lorsque sa densité aréométrique est de 25° environ : jusqu'à 27 ou 28°, le sel qui se dépose est très pur ; on lui donne le nom de sel de *pièces maîtresses*. Il se présente en cubes d'une grande blancheur, transparents, compactes, sonores et sans cavités intérieures. Le plus souvent on ne retire pas ce sel des pièces, et l'on continue l'évaporation jusqu'à ce que les eaux refusent de fournir du sel, ce qui arrive lorsqu'elles marquent 32 degrés environ à l'aréomètre. On fait alors écouler les eaux-mères ; on enlève le sel avec précaution pour qu'il ne se mêle pas à la terre et aux dépôts organiques du sol, on le met en tas qu'on laisse se *ressuyer* et qu'on transporte ensuite dans des magasins. Tantôt ces magasins ou ces tas de sel, dont le poids s'élève à plusieurs milliers de quintaux, sont construits en plein air ; tantôt ils sont adossés à des murailles et recouverts de briques. Le sel exposé à l'air se purifie des sels déliquescents, mais éprouve en même temps une perte qui peut aller jusqu'à 2 ou 3 p. 0/0.

TRAITEMENT DES EAUX-MÈRES DES MARAIS SALANTS. .

Plusieurs chimistes, et notamment Schéele en 1785 et Grenn en 1794, avaient constaté qu'en refroidissant une dissolution de sulfate de magnésie et de sel marin, il se produisait des cristaux de sulfate de soude, tandis que l'eau-mère retenait du chlorure de magnésium. Ils avaient aussi reconnu que les eaux-mères des sources salées, abandonnées à l'action du froid pendant l'hiver, laissaient déposer une grande quantité de sulfate de soude, due à la décomposition réciproque du sulfate de magnésie et du chlorure de sodium contenus dans ces eaux. On savait aussi depuis longtemps que pendant l'été, après la récolte du sel marin, les eaux-mères des marais salants abandonnaient quelquefois des cristaux de sulfate de magnésie, tandis que pendant l'hiver il s'en déposait un sel particulier connu des sauniers sous le nom de sel de Glauber.

Les observations de Schéele et de Grenn sur la formation du sulfate de soude avec les eaux de la mer, celles de Wollaston sur la présence des sels de potasse dans les mêmes eaux, n'avaient amené aucun résultat important au point de vue industriel. Il y a dix ans, M. Balard appela de

nouveau l'attention des chimistes et des industriels sur le parti que l'on pouvait tirer des eaux de la mer ; il soumit cette question importante à de nouvelles études, et, sous sa direction, plusieurs usines se sont formées pour retirer le sulfate de soude et les sels de potasse des eaux-mères des marais salants. Nous allons indiquer successivement les procédés suivis pour l'extraction de ces sels.

Lorsque la levée du sel marin est terminée, les eaux-mères sont amenées dans des *chauffoirs* distincts de ceux destinés au sel marin ; elles s'y concentrent jusqu'à 33, 34 ou 35 degrés. On les répand ensuite sur des tables ou des bassins larges et peu profonds, où elles laissent déposer du sulfate de magnésie ordinairement mêlé de sel marin. Ce dernier sel, dont les variations de température ne modifient pas sensiblement la solubilité, se dépose en petite quantité pendant le jour, à cause de la concentration des liqueurs, tandis que le sulfate de magnésie, qui est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid, se dépose surtout pendant la nuit. On recueille le mélange et on s'en sert pour produire du sulfate de soude. Dans ce but, on en fait une dissolution concentrée qu'on abandonne à l'action du froid pendant l'hiver, soit dans de grandes cuves en bois ou mieux dans les tables ou cristallisoirs ordinaires de la saline. La réaction des deux sels précédents donne naissance à un dépôt de sulfate de soude et à une eau-mère chargée de chlorure de magnésium, qu'on fait écouler.

Le sel marin diminue considérablement la solubilité du sulfate de soude, soit dans l'eau douce, soit dans l'eau contenant du chlorure de magnésium : M. Balard a utilisé cette propriété pour augmenter le dépôt de sulfate de soude et déterminer plus sûrement la cristallisation de ce sel. :

Le principe de la fabrication du sulfate de soude avec les eaux-mères des marais salants consiste, comme on le voit, à extraire le sulfate de magnésie des eaux-mères, à éliminer le chlorure de magnésium et à ajouter au sulfate de magnésie un excès de sel marin.

La dessiccation du sulfate de soude retiré des eaux-mères des marais salants a lieu dans un four double, dont la première partie est destinée à la fabrication de la soude, et dont le second compartiment reçoit les cristaux de sulfate qu'on dessèche avec la chaleur perdue du premier four. Pour éviter que le sulfate, en éprouvant la fusion aqueuse, ne s'infilte dans la sole, il faut maintenir dans le four de dessèchement une couche de sulfate de soude anhydre sur laquelle on dessèche le sulfate hydraté.

L'extraction directe du sulfate de soude de l'eau de mer peut avoir lieu, pendant l'hiver, sans qu'on ait préalablement retiré le sel marin de ces eaux ; mais ce dernier mode de fabrication se trouve soumis à des conditions de température qui ne se présentent pas toujours dans les

94 EXTRACTION DES SELS DE POTASSE DES EAUX-MÈRES DES MARAIS SALANTS.

contrées méridionales; l'opération ne peut donner de bon résultat qu'autant que le froid descend à plusieurs degrés au-dessous de zéro.

Les eaux de la mer, après avoir été concentrées à la manière ordinaire pendant l'été, et avoir déposé la plus grande quantité possible de sel marin, sont conservées dans de vastes réservoirs ou bassins présentant moins d'étendue mais plus de profondeur que ceux dans lesquels a lieu la cristallisation du sel marin, afin que les eaux pluviales les affaiblissent le moins possible; ces bassins sont construits dans des terrains argileux et qui communiquent avec des pièces maîtresses où l'on fait écouler les eaux-mères pendant l'hiver, en ayant soin que ces eaux ne présentent qu'une profondeur de quelques décimètres, pour que le froid les atteigne plus facilement. La cristallisation du sulfate de soude commence à devenir abondante, lorsque les eaux marquent 26 ou 27 degrés de l'aréomètre, et que température ne dépasse pas — 3 à — 4 degrés.

EXTRACTION DES SELS DE POTASSE DES EAUX-MÈRES DES MARAIS SALANTS.

Les eaux-mères, qui ont déposé d'abord du sel marin, puis du sulfate de magnésie, sont évaporées de nouveau par la seule action des rayons solaires. Elles laissent cristalliser alors un mélange salin, consistant principalement en sulfate double de potasse et de magnésie : (KO, SO^3) , $(\text{MgO}, \text{SO}^3), 6\text{HO}$. — Une saline de 200 hectares, sur laquelle M. Balard avait exécuté ses essais, a fourni 200,000 kil. de sel double représentant 90,000 kil. de sulfate de potasse pur.

Ce sel double peut être employé directement à la fabrication de l'alun. Il suffit en effet de le mêler à du sulfate d'alumine pour qu'il fournisse de l'alun, ne contenant pas sensiblement de fer. M. Balard s'est aussi assuré qu'on transforme facilement l'alcali contenu dans le sulfate de potasse et de magnésie, en carbonate de potasse, par une méthode analogue à celle que l'on emploie pour faire la soude artificielle avec le sulfate de soude.

Les eaux-mères marquant 36° de l'aréomètre laissent déposer quelquefois entre 17 et 18° centigrades un chlorure double de magnésium et de potassium; ce sel, redissous dans l'eau, se dédouble, pendant l'évaporation à chaud, en chlorure de potassium qui se dépose et en chlorure de magnésium qui reste dans les eaux-mères.

Si l'extraction du sulfate de soude au moyen des eaux-mères des marais salants présentait un jour assez d'importance pour qu'on cessât de fabriquer ce sel avec le sel marin et l'acide sulfurique, le prix de l'acide chlorhydrique augmenterait considérablement : on pourrait alors se servir du résidu des eaux-mères pour faire de l'acide chlorhydrique; en effet, ce résidu contient du chlorhydrate de magnésie; en le

soumettant à l'action de la chaleur, il se décompose en produisant de l'acide chlorhydrique et de la magnésie (Pelouze).

Les observations que nous allons présenter en terminant permettront d'apprécier l'importance de l'exploitation industrielle des eaux de la mer.

Dans une seule saline dont la surface d'évaporation est de 200 hectares et qui fournit environ 20 millions de kilogr. de sel marin, il doit se concentrer, selon les calculs de M. Balard, 2,500,000 kil. de sulfate de soude. On en retire plus du quart, c'est-à-dire plus de 600,000 kilogrammes. Cette même saline peut fournir 180,000 kilogr. de sulfate de potasse pur. La potasse que la France consomme à l'état de divers sels, évaluée en sulfate de potasse, atteint environ le chiffre de 5 millions de kilogrammes; pour obtenir cette quantité de potasse, il ne faudrait consacrer à l'évaporation de l'eau de la mer que 5 ou 6,000 hectares au plus.

Lorsque le sulfate de soude naturel suffira à la consommation de ce sel en France, il se produira en même temps une quantité de sel de potasse quatre fois plus grande que celle qui est employée par l'industrie.

Des 23 millions de kilogrammes de soufre qui sont importés annuellement en France, 13 millions de kilogrammes sont employés à transformer le sel marin en sulfate qui sert ensuite à fabriquer la soude.

On trouverait dans la fabrication nouvelle du sulfate de soude le moyen de diminuer de moitié l'importation du soufre; et la France, qui tire ses potasses de l'étranger, pourrait à son tour les exporter.

EXTRACTION DU SEL PAR LA GELÉE.

Dans les pays froids, où l'on ne peut appliquer à l'eau de mer la méthode des marais salants, on extrait le sel en exposant l'eau de mer à une température très basse : l'eau se divise en deux parties; l'une se solidifie d'abord, c'est de l'eau presque pure, tandis que l'autre reste liquide et retient en dissolution tous les sels solubles : en enlevant de temps en temps les glaçons qui se sont formés, on finit par obtenir une eau très chargée de sel que l'on évapore ensuite dans des chaudières.

Le sel obtenu par cette méthode est impur : d'après M. Hess, le sel d'Ouskout contient :

Sel marin	74,85
Sulfate de soude	45,20
Chlorure d'aluminium	4,17
Chlorure de calcium	5,21
Chlorure de magnésium	3,57

100,00

On pourrait préparer des sels beaucoup plus purs en traitant les eaux de la mer par de la chaux avant de les soumettre à la gelée; on

précipiterait ainsi la magnésie et l'alumine, et l'on éviterait en grande partie la production du sulfate de soude.

BROMURE DE SODIUM. NaBr.

On prépare ce sel comme le bromure de potassium, avec lequel il a une grande analogie. Lorsqu'il cristallise au-dessus de 20°, il donne des cristaux cubiques qui sont anhydres ; mais à une température basse, il peut, d'après M. Mitscherlich, cristalliser en tables hexagonales qui contiennent 4 équivalents d'eau.

IODURE DE SODIUM. NaI.

Ce corps se trouve dans l'eau-mère des sodes de varech ; on peut l'obtenir en dissolvant l'iode dans une dissolution concentrée de soude ; on évapore la liqueur, et l'on calcine légèrement le résidu pour décomposer l'iodate qui s'est formé.

Lorsque l'iodure de sodium cristallise à la température de 20° et au-dessus, ses cristaux sont cubiques et anhydres ; mais à une température basse, il se dépose comme le bromure en tables hexagonales contenant 4 équivalents d'eau.

L'iodure de sodium est déliquescent ; lorsqu'on le chauffe, il entre d'abord en fusion ; par une température plus élevée, il se volatilise en dégageant une certaine quantité d'iode. Il peut, comme l'iodure de potassium, dissoudre facilement l'iode.

FLUORURE DE SODIUM. NaFl.

Ce corps est blanc ; cristallise en cubes qui sont anhydres ; il est peu soluble dans l'eau ; il exige environ 25 p. d'eau pour se dissoudre : sa solubilité n'augmente pas sensiblement avec la température.

Le fluorure de sodium est insoluble dans l'alcool ; sa dissolution attaque le verre.

Il dissout facilement le silice par fusion, et peut se combiner à un équivalent d'acide fluorhydrique pour former un fluorhydrate de fluorure de sodium, cristallisant en rhomboèdres réguliers.

On obtient le fluorure de sodium en saturant l'acide fluorhydrique par du carbonate de soude pur.

CYANURE DE SODIUM. NaCy.

Ce corps présente une grande analogie avec le cyanure de potassium ; on le prépare par la même méthode ; il est très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, et cristallise difficilement.

SULFURES DE SODIUM.

Les sulfures de sodium correspondent, par leurs propriétés et leur mode de préparation, aux sulfures de potassium.

Le *monosulfure de sodium* cristallise en gros prismes incolores et transparents, d'une réaction fortement alcaline; sa saveur est à la fois caustique et sulfureuse. Il contient 9 équivalents d'eau de cristallisation, et produit un abaissement de température considérable en se dissolvant dans l'eau.

Le monosulfure de sodium se prépare avec facilité; sa dissolution, qui est incolore, se conserve longtemps sans altération sensible; on doit donc le considérer comme un réactif précieux, qu'on pourrait substituer avec avantage aux autres sulfures.

On prépare le monosulfure de sodium en recevant dans de la soude (lessive des savonniers) marquant 36° à l'aréomètre de Baumé, un courant d'acide sulfhydrique produit par l'action de l'acide chlorhydrique étendu de 3 parties d'eau sur les sulfures de barium ou de strontium. Ces sulfures s'obtiennent en chauffant les sulfates de barite et de strontiane avec du charbon.

Le tube qui amène le gaz dans la soude doit être d'un très large diamètre, afin que les cristaux de sulfure ne l'obstruent pas.

L'hydrogène sulfuré est absorbé complètement, quelle que soit la rapidité avec laquelle il arrive dans la dissolution alcaline. Deux litres de lessive des savonniers exigent deux ou trois heures pour leur saturation. La liqueur ne tarde pas alors à se prendre en une masse cristalline qu'on égoutte, et qu'on fait ensuite redissoudre à chaud.

On obtient par le refroidissement de cette dissolution de beaux cristaux de sulfure de sodium pur.

AZOTATE DE SOUDE. NaO, AzO^5 .

On donne souvent à l'azotate de soude le nom de *nitre cuoique* ou *quadrangulaire*. Ce sel est incolore, et cristallise en rhomboédres qui se rapprochent beaucoup du cube; ses cristaux sont anhydres; lorsqu'on chauffe l'azotate de soude, il se décompose d'abord en azotite, et se transforme ensuite en soude anhydre.

La solubilité de ce sel a été déterminée par M. Marc.

100 parties d'eau à —	6°	dissolvent	63,1	d'azotate de soude.
100 —	0°	—	80,0	—
100 —	+ 10°	—	22,7	—
100 —	+ 16°	—	55,0	—
100 —	+ 119°	—	218,5	—

Ces résultats singuliers demanderaient à être vérifiés.

On voit que ce sel serait plus soluble à la température de 0° qu'à la température ordinaire.

L'azotate de soude est hygroscopique; aussi n'a-t-on jamais pu le faire entrer dans la confection de la poudre.

L'azotate de soude existe dans la nature. On le trouve en abondance au Pérou, où il forme sous l'argile une couche mince, mais d'une étendue très considérable.

Usages.

L'azotate de soude est employé dans la fabrication de l'acide azotique: cet acide se prépare, comme on le sait, en décomposant l'azotate de soude par l'acide sulfurique.

M Kuhlmann a proposé l'emploi de l'azotate de soude dans l'agriculture comme engrais.

Ce sel sert aussi à la fabrication de l'azotate de potasse (V. *Nitre*).

Une poudre formée de 5 p. d'azotate de soude, de 1 p. de soufre et de 5 p. de charbon, brûle avec une belle flamme jaune-orangé, et est employée dans les feux d'artifice.

SULFATE DE SOUDE. $\text{NaO},\text{SO}^3,10\text{HO}$.

Le sulfate de soude, appelé quelquefois sel de Glauber, est incolore, et d'une saveur fraîche et amère; il cristallise en grands prismes à quatre pans terminés par des sommets dièdres, qui contiennent 10 équivalents d'eau, c'est-à-dire 56 p. 100 de leur poids.

Ce sel, exposé à l'air, s'effleurit; lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il fond d'abord dans son eau de cristallisation, et présente ensuite le phénomène de la fusion ignée.

Il est indécomposable par la chaleur.

La solubilité du sulfate de soude a été déterminée par M. Gay-Lussac:

100 parties d'eau à	0°	dissolvent	5,02	de sulfate de soude anhydre.
100	—	17°,91	—	16,73
100	—	30°,75	—	43,05
100	—	32°,7	—	50,65
100	—	33°,9	—	50,04
100	—	50°,4	—	46,82
100	—	103°,1	—	42,65

La solubilité du sulfate de soude augmente, comme on le voit, avec la température jusqu'à 32,7, et à partir de ce point elle diminue jusqu'à 103,1; c'est à cette température que la dissolution de sulfate de soude entre en ébullition.

Les cristaux de sulfate de soude qui se déposent à la température ordinaire contiennent, comme nous l'avons dit précédemment, 10 équiva-

lents d'eau ; mais ceux qui prennent naissance dans une liqueur dont la température dépasse 33° sont anhydres.

Si l'on introduit une dissolution de sulfate de soude saturée à 33° dans un tube de verre effilé, et qu'on fasse bouillir cette dissolution afin de chasser la petite quantité d'air qui reste dans le tube, puis que l'on bouche l'extrémité effilée du tube lorsque la liqueur est en ébullition, la dissolution qui se trouve renfermée dans le tube à l'abri du contact de l'air ne cristallise pas par le refroidissement ; mais si l'on casse la pointe du tube, le sulfate de soude se dépose aussitôt. Au moment de la cristallisation, la liqueur s'échauffe sensiblement, et le sulfate de soude qui cristallise est souvent anhydre.

M. Gay-Lussac a démontré que ce phénomène dépend plutôt de la présence de l'air atmosphérique que de la pression : on empêche, en effet, la dissolution de sulfate de soude saturée à 33° de cristalliser, quand on la recouvre d'une couche d'huile ou d'essence de térébenthine qui la préserve du contact de l'air ; mais dès qu'on enlève l'huile, ou qu'on agite la liqueur avec une baguette, elle se prend aussitôt en masse cristalline.

Le sulfate de soude, en se dissolvant dans l'eau, et surtout dans l'acide chlorhydrique, produit un froid considérable.

On peut avec un pareil mélange obtenir de la glace à peu de frais.

Les proportions qui réussissent le mieux sont celles-ci :

Sulfate de soude. . . 1500 gr.
Acide chlorhydrique. 1200

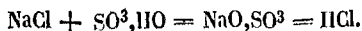
L'opération se fait dans un appareil qui se compose d'un cylindre creux, destiné à recevoir le mélange réfrigérant. Ce cylindre est entouré d'une enveloppe à double fond, contenant de l'eau qui devient pendant l'opération un cylindre de glace ; on fait plonger en outre dans le mélange réfrigérant une boîte métallique pleine d'eau qui se convertit en glace. Ce n'est qu'après plusieurs opérations successives que l'on obtient quelques kilogrammes de glace. On estime que la glace préparée par ce moyen revient environ à 40 cent. le kilog.

Préparation du sulfate de soude.

Ce sel existe en dissolution dans certaines eaux de sources, et se dépose par l'évaporation à l'état de sulfate double de soude et de chaux que l'on nomme *schlot*.

Le *schlot* traité par l'eau est décomposé en sulfate de chaux peu soluble, et en sulfate de soude qui reste dans l'eau et peut cristalliser.

On prépare ordinairement le sulfate de soude en décomposant le sel marin par l'acide sulfurique :



La décomposition du sel marin par l'acide sulfurique s'exécute en grand dans des cylindres en fonte qui communiquent avec une série de bonbonnes contenant de l'eau destinée à condenser l'acide chlorhydrique (1).

Les premières bonbonnes, qui s'échauffent considérablement, doivent plonger dans de l'eau qui se renouvelle avec lenteur (pl. 10, fig. 1 et 2).

On met dans chaque cylindre 80 kilogrammes de sel marin, et 64 kilogrammes d'acide sulfurique à 64°. Dans quelques usines on a donné à ces cylindres des dimensions qui permettent de décomposer à la fois 200 kilogrammes de sel marin.

Dans la plupart des fabriques montées sur une grande échelle, la réaction de l'acide sulfurique sur le sel marin s'opère dans un four à réverbère, et souvent même on fait dans le même four la soude brute et le sulfate de soude. Le four est double, sa sole est divisée en deux compartiments elliptiques. La première section de la sole est destinée à la fabrication de la soude, la seconde au sulfate de soude.

La sole qui sert à la production du sulfate de soude est en grès, celle qui est destinée à la soude est faite en briques.

Dans ce mode de fabrication, les vapeurs acides et les produits de la combustion se trouvent mélangés ; l'acide chlorhydrique est alors difficile à condenser, il se dégage en partie dans l'atmosphère et devient nuisible à la végétation.:

Pour dissoudre l'acide chlorhydrique, on fait circuler les vapeurs dans une série de longs conduits, contenant de l'eau ou du carbonate de chaux. Ces conduits sont quelquefois pratiqués dans des terrains calcaires.

La décomposition du sulfate de soude dans les fours a reçu de récentes améliorations sous le double rapport de la salubrité de l'opération, et de la production de l'acide chlorhydrique (pl. 19, fig. 1 et 2).

La décomposition du sel se fait dans des fours à réverbère, dont l'intérieur est divisé en deux compartiments séparés par une cloison en maçonnerie ; les deux parties du four peuvent être mises à volonté en communication par une ouverture munie d'un registre et pratiquée dans la cloison. Dans le compartiment le plus éloigné du feu, se loge une chaudière en plomb épais, où se fait la décomposition du sel, et l'acide chlorhydrique qui se dégage est dirigé dans une série nombreuse de grandes tourilles.

La chaudière en plomb est chauffée par l'air chaud du foyer, qui, après avoir traversé le premier compartiment, est dirigé par des canaux au-dessous de cette chaudière, et se rend ensuite dans une cheminée d'appel en traversant une série de tourilles où se condense la petite quantité

(1) D'après les règlements de l'administration des douanes, le sel marin qui sert à la fabrication du sulfate de soude est mêlé à 17 pour cent de sulfate de soude, un demi pour cent de charbon de bois, et un quart pour cent de goudron.

d'acide entraîné. Lorsque le mélange d'acide et de sel qui se trouve dans la chaudière est devenu pâteux, on le porte avec des pelles creuses dans le compartiment placé près du foyer au moyen de l'ouverture qui a été fermée pendant tout le reste de l'opération. La décomposition s'achève alors, et le sulfate de soude se calcine au rouge.

Par le procédé des cylindres l'on obtient 125 à 130 d'acide chlorhydrique à 22° p. 100 de sel; par le procédé des fours à double compartiment, en opérant avec lenteur, on condense 105 à 110 d'acide chlorhydrique pour 100 p. de sel.

Le sulfate de soude peut se retirer aussi des eaux-mères des marais salants, comme nous l'avons dit en traitant du sel marin. Il se trouve en efflorescence sur quelques laves du Vésuve; il existe sur les parois de certaines mines, et en dissolution dans les eaux de plusieurs lacs de l'Autriche et de la basse Hongrie.

M. Casaseca l'a trouvé à l'état anhydre dans les environs de Madrid, et lui a donné le nom de *thenardite*.

Usages.

Les usages du sulfate de soude sont importants; ce sel sert principalement à la fabrication de la soude artificielle et du verre.

Il est employé en médecine comme purgatif.

BISULFATE DE SOUDE. $\text{NaO}, (\text{SO}^3)_2, 3\text{HO}$.

Le bisulfate de soude est très soluble dans l'eau, il cristallise en prismes déliés qui sont légèrement déliquescents; sa réaction est fortement acide: chauffé à une température d'un rouge sombre, il abandonne d'abord son eau de cristallisation et produit ensuite de l'acide sulfurique anhydre.

On produit ce sel en traitant du sulfate de soude anhydre par de l'acide sulfurique mono-hydraté, à son maximum de concentration.

Le bisulfate de soude peut servir à préparer de l'acide sulfurique fumant.

SULFITE DE SOUDE. $\text{NaO}, \text{SO}_2, 10\text{HO}$.

Le sulfite neutre de soude cristallise en prismes obliques qui contiennent 10 équivalents d'eau. Lorsqu'on le soumet à la chaleur, il se décompose et laisse un résidu de sulfate de soude et de sulfure de sodium; sa réaction est faiblement alcaline; sa saveur est sulfureuse: on l'obtient en faisant passer un courant d'acide sulfureux dans du carbonate de soude.

Il existe un bisulfite de soude qui a pour formule: $\text{NaO}, 2\text{SO}_2$; ce sel cristallise en cristaux irréguliers et opaques; sa réaction est acide; lorsqu'on le chauffe, il décrépité, et se fond en se décomposant.

Fabrication du sulfite de soude en grand.

Jusque dans ces dernières années, les sulfites n'avaient pas encore reçu d'applications assez nombreuses pour que l'on dût entreprendre de les fabriquer sur une grande échelle; diverses applications récentes des sulfites ont engagé M. Kuhlmann à étudier la fabrication industrielle de ces sels.

On peut obtenir en grand les sulfites de chaux et de soude, en faisant arriver un courant d'acide sulfureux sur de la chaux humide et sur des cristaux de carbonate de soude humectés; la combinaison se fait avec dégagement de chaleur; l'acide sulfureux est produit par la combustion du soufre dans un foyer à tirage continu; la chaux et le carbonate de soude sont placés dans des caisses cloisonnées, et présentent au gaz une grande surface absorbante.

Cette préparation des sulfites se combine facilement avec la fabrication de l'acide sulfurique; on peut en effet faire entrer dans les chambres de plomb, l'excès d'acide sulfureux entraîné par l'air après la saturation des alcalis.

L'emploi des sulfites préparés par un procédé économique peut prendre un grand développement. Déjà ces sels sont employés sous le nom d'*antichlore* pour enlever aux fils, aux tissus, ou à la pâte de papier, l'odeur du chlore qu'ils contractent par le blanchiment. M. Kuhlmann a constaté qu'en ajoutant aux vins blancs, au moment de leur mise en bouteilles, une très petite quantité de sulfite de soude ou de sulfite de chaux, on empêche ces vins de brunir à l'air. Les sulfites peuvent servir aussi dans la fabrication du sucre de betteraves, pour enlever tout germe de fermentation dans le lavage des sacs et des ustensiles. L'addition des sulfites à la pulpe de betteraves l'empêche de se colorer à l'air, et permet de conserver les sucs un certain temps sans fermentation, lorsque le travail ne s'exécute pas avec une assez grande rapidité.

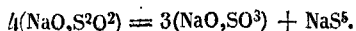
HYPOSULFITE DE SOUDE. $\text{NaO}, \text{S}^2\text{O}^2, 5\text{HO}$.

Ce sel a été signalé en 1802 par Vauquelin, dans les résidus de la fabrication de la soude artificielle.

Il est blanc, transparent, inaltérable à l'air, inodore, très soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. Il cristallise en grands prismes rhomboïdaux terminés aux deux bouts par une face oblique, et dont les arêtes aiguës sont remplacées par des faces.

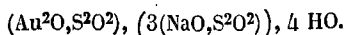
Il est très employé dans la préparation des images daguerriennes, et depuis quelque temps on l'a utilisé dans l'art des embaumements.

Lorsqu'on le chauffe en vases clos, il éprouve d'abord la fusion aqueuse, puis se décompose en pentasulfure de sodium et en sulfate de soude :



L'hyposulfite de soude dissout très facilement l'oxide de mercure; la liqueur devient fortement alcaline; il se forme un sel double qui se décompose facilement en abandonnant du sulfure de mercure. L'hyposulfite de soude dissout également le chlorure d'argent et forme un hyposulfite double de soude et d'oxide d'argent.

Lorsqu'on traite l'hyposulfite de soude par le chlorure d'or, il se fait du tétrathionate de soude, du chlorure de sodium et un hyposulfite double de soude et de protoxide d'or. Ce dernier sel, étudié par MM. Fordos et Gelis, est aujourd'hui employé pour fixer les images daguerriennes; il a pour formule:



On peut obtenir l'hyposulfite de soude :

1° En exposant pendant longtemps à l'air les différents sulfures de sodium;

2° En faisant passer de l'acide sulfureux dans le pentasulfure de sodium et en prolongeant le dégagement jusqu'à ce que la liqueur se décolore;

3° Le procédé le plus simple et celui qui fournit en même temps le sel le plus pur, consiste à saturer de soufre une dissolution de sulfite neutre de soude à l'aide de l'ébullition, à évaporer la liqueur et à la laisser cristalliser spontanément.

IODATE DE SOUDE. NaO, IO^5 .

Ce sel présente une grande analogie avec l'iodate de potasse; on le prépare comme ce dernier sel, en remplaçant la potasse par la soude.

D'après M. Millon, l'iodate de soude s'unit à l'eau en plusieurs proportions: il se combine aussi avec plusieurs équivalents d'acide iodique pour former des iodates acides qui sont incristallisables.

HEPTA-IODATE DE SOUDE. NaO, IO^7 .

Ce sel est blanc et cristallin. Il est décomposable par la chaleur; lorsqu'on le chauffe, il dégage 8 équivalents d'oxygène et donne de l'iode de sodium.

Il existe un hepta-iodate de soude basique $(\text{NaO})^2, \text{IO}^7$, remarquable par son peu de solubilité dans l'eau et qui sert à caractériser la soude. Ce sel s'obtient en ajoutant environ 3 équivalents de soude à un équivalent d'iodate de soude, en dissolvant ces deux corps dans une petite quantité d'eau et faisant passer dans le mélange un courant de chlore jusqu'à refus.

CARBONATE DE SOUDE. $\text{NaO}, \text{CO}_2, 10\text{HO}$.

Le carbonate de soude est un sel blanc, inodore, d'une saveur âcre et légèrement caustique, d'une réaction alcaline. Il est très soluble dans l'eau bouillante, et cristallise en gros prismes rhomboïdaux qui contiennent 10 équivalents d'eau ou 62,69 pour cent.

D'après M. Poggiale :

100 p. d'eau à	0°	dissolvent	7,08	de carbonate de soude.
100	—	10°	—	16,66
100	—	20°	—	25,83
100	—	25°	—	30,83
100	—	30°	—	35,90
100	—	104°	—	48,5

Exposé à l'air, le carbonate de soude perd une partie de son eau de cristallisation, et s'effleurit. A 100 degrés, il dégage ses 10 équivalents d'eau et subit, vers le rouge vif, la fusion ignée, sans éprouver d'ailleurs aucune décomposition.

Si au lieu de chauffer le carbonate de soude à la température de 100°, on le porte à 34°, il éprouve la fusion aqueuse ; en évaporant la masse fluide à 70 ou 80°, on obtient des cristaux quadrilatères, contenant un équivalent d'eau ou 14,77 pour cent.

Ce carbonate mono-hydraté exposé à l'air reprend 4 équivalents d'eau et forme un carbonate de soude, $\text{NaO}, \text{CO}_2, 5\text{HO}$, qui se produit aussi quand on abandonne à l'air le carbonate cristallisé.

Les eaux-mères d'où le sel mono-hydraté s'est déposé étant évaporées vers 34°, donnent également des cristaux qui contiennent 5 équivalents d'eau. Ces cristaux, très peu altérables à l'air, dérivent d'un octaèdre à base rhombe ; si, au lieu de faire cristalliser le carbonate de soude à 34°, on refroidit la liqueur jusqu'à 16 ou 18°, avant qu'elle commence à cristalliser, on obtient des cristaux transparents rectangulaires, qui contiennent 8 équivalents d'eau. En résumé, il existe quatre hydrates de carbonate de soude.

- 1° $\text{NaO}, \text{CO}_2, 10\text{HO}$;
- 2° $\text{NaO}, \text{CO}_2, 5\text{HO}$;
- 3° $\text{NaO}, \text{CO}_2, 8\text{HO}$;
- 4° $\text{NaO}, \text{CO}_2, 10\text{HO}$.

Le dernier de ces hydrates est le mieux connu ; c'est lui qui se dépose d'une dissolution de carbonate de soude qui cristallise à la température ordinaire.

Le carbonate de soude est décomposé à une chaleur rouge par la vapeur d'eau qui en dégage tout l'acide carbonique et produit de l'hydrate de soude NaO, HO .

Le phosphore agit sur ce sel, comme sur le carbonate de potasse, à une

chaleur élevée ; il s'empare de l'oxigène de l'acide carbonique, et met à nu le carbone en produisant du phosphate de soude.

La chaux, la barite, la strontiane et la magnésie, décomposent le carbonate de soude, s'emparent de l'acide carbonique et isolent la soude.

Préparation du carbonate de soude.

Pendant longtemps le carbonate de soude employé dans l'industrie était retiré, soit des plantes marines, comme les fucus, les varechs, soit de certaines plantes terrestres, comme le salsola soda ou barille, qui croissent sur les bords de la mer. On brûlait ces plantes, et on retirait de leurs cendres par la lixiviation et l'évaporation, des sels plus ou moins riches en carbonate de soude, qui portaient les noms de *Soudes de varech*, *soudes d'Alicante*, *de Carthagène*, *de Malaga*, *de Narbonne*, *d'Aigues-Mortes*. L'exploitation de ces soudes naturelles est devenue presque nulle, depuis que Leblanc a donné les moyens de préparer artificiellement le carbonate de soude en décomposant par la craie et le charbon le sulfate de soude que l'on produit en traitant le sel marin par l'acide sulfurique.

Cette découverte est considérée à juste titre comme l'une des plus importantes qui aient jamais été faites dans les arts industriels. Le procédé de Leblanc, perfectionné par d'Arcet et Anfraye, est aujourd'hui employé exclusivement pour la fabrication du carbonate de soude. Nous le décrirons avec quelques détails.

On introduit dans un fourneau à réverbère de forme elliptique, dont la sole construite en briques réfractaires présente une grande surface, un mélange grossier de 400 kilogrammes de sulfate de soude anhydre, 400 kilogrammes de craie desséchée, et 135 à 140 kilogrammes de charbon de terre (pl. 20, fig. 1 et 2).

Ces matières sont brassées de temps en temps avec un ringard en fer ; elles se ramollissent à une température rouge, acquièrent peu à peu une consistance pâteuse, en laissant dégager une grande quantité de gaz qui brûle avec une flamme bleue. Après quatre ou cinq heures de calcination, le mélange demi-fluide est brassé de nouveau, ramené sur les bords du fourneau avec un râteau de fer, et introduit dans une espèce de brouette en tôle épaisse, où on le laisse se refroidir. Ce produit est appelé *soude artificielle brute*. Le mélange ci-dessus indiqué donne de 550 à 600 kilogrammes de soude brute, marquant 38 à 40°.

Deux ouvriers peuvent en fabriquer plusieurs milliers de kilogrammes par jour.

La soude brute est d'un gris bleuâtre ; elle est un peu poreuse ; exposée à l'air humide, elle se délite et devient friable. Lorsque sa fabrication est récente, elle présente une assez grande dureté. On la pulvérise alors, ou on la concasse puis on la soumet à l'action de l'eau chaude, qui dissout toutes les parties solubles qu'elle contient. Le sulfure ou

l'oxi-sulfure de calcium, le charbon en excès, sont séparés par décantation. La dissolution est évaporée dans des chaudières en fer. Le carbonate de soude se précipite au fond du vase ; on l'enlève avec des écumeurs à mesure qu'il se dépose, et on le met à égoutter.

Le carbonate ainsi déposé, après sa calcination dans un four à réverbère, est souvent livré à l'industrie dans cet état.

Pour achever la purification, on soumet quelquefois le carbonate de soude à une nouvelle dissolution, et l'on évapore cette dissolution à sec.

Ce produit est désigné dans le commerce sous le nom de *sel de soude*. Son degré alcalimétrique varie de 40 à 93°, suivant qu'il contient des quantités plus ou moins considérables de sulfate de soude ou de sel marin non décomposé. Dans quelques circonstances, les degrés sont même affaiblis à dessein par l'addition du sel marin impur, provenant du lessivage des sodes de varech. Le degré ordinaire du sel de soude est 80°.

Lorsqu'il s'agit de fabriquer des sels de soude à 92 ou 93°, on procède à la purification du carbonate de soude par voie de cristallisation, afin d'enlever par les eaux-mères les sels étrangers. Les cristaux ainsi obtenus, privés par la dessiccation de leur eau de cristallisation, donnent les sels les plus riches en degrés.

Lorsqu'on fait cristalliser deux fois le carbonate de soude, on obtient des cristaux très blancs, qui sont livrés au commerce sous le nom de *cristaux de soude*, et dont il se fait aujourd'hui une grande consommation. Ce produit, présentant un titre toujours assez uniforme, donne au consommateur une grande garantie de régularité dans le travail ; il est d'ailleurs débarrassé de la soude caustique, qui fait partie des sels de soude, et qui, dans quelques fabrications, peut donner des résultats défavorables.

Le lessivage de la soude brute peut se faire dans un appareil de déplacement (pl. 20, fig. 3).

La soude est introduite dans des paniers en tôle, dont le fond est percé de trous ; ces paniers sont transportés au moyen de poulies dans des vases placés au-dessous les uns des autres, et remplis d'eau, où la dissolution doit s'opérer ; des tuyaux de fonte font communiquer la partie inférieure d'un vase avec la partie supérieure du vase suivant ; la dissolution est ensuite décantée dans des chaudières d'évaporation, disposées en gradins (pl. 20, fig. 4).

Les eaux-mères de la soude artificielle sont fortement colorées en brun rougeâtre par la présence des polysulfures. Lorsqu'elles ne donnent plus de carbonate de soude, on les évapore à sec, et on fait rentrer le résidu de l'évaporation dans le four à réverbère, où on le calcine avec de la craie, du charbon et du sulfate de soude.

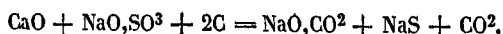
Quelquefois on chauffe les sels d'eaux-mères avec de la sciure de bois, des pommes de terre ou d'autres matières organiques, et on procède à

un nouveau lessivage ; pendant cette calcination, il se dégage beaucoup d'hydrogène sulfuré, et la soude se trouve plus complètement carbonatée.

Nous donnerons maintenant la théorie de la fabrication de la soude artificielle.

L'expérience démontre que l'on peut remplacer dans cette fabrication le carbonate de chaux par de la chaux caustique, ce qui indique que l'acide carbonique de la craie se dégage, et ne joue aucun rôle dans la production du carbonate de soude. Seulement, comme cet acide carbonique se dégage au rouge en présence d'une masse qui contient beaucoup de charbon, on conçoit qu'une partie de ce gaz puisse se changer en oxide de carbone qui, en brûlant, augmente la température du four.

L'acide sulfurique du sulfate de soude est décomposé par le charbon, et les 3 équivalents d'oxigène qu'il contient, ainsi que l'équivalent d'oxigène de la chaux, produisent, avec 2 équivalents de carbone, 2 équivalents d'acide carbonique. Un de ces équivalents d'acide carbonique s'unit à la soude pour donner naissance à du carbonate de soude, et le calcium se combinant au soufre, forme du sulfure de calcium : il résulte donc de cette réaction un équivalent de carbonate de soude, un équivalent de sulfure de calcium, et un équivalent d'acide carbonique.



Nous devons dire toutefois que la réaction n'est pas aussi simple que le représente la formule précédente.

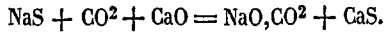
Ainsi, ce n'est pas du sulfure de calcium pur qui prend naissance, mais un oxisulfure de calcium. Ce corps est du reste moins soluble dans l'eau que le monosulfure de calcium, et il est facile après la calcination de séparer, au moyen de l'eau, l'oxisulfure de calcium du carbonate de soude qui s'est produit.

Le carbonate de soude est mêlé souvent de soude caustique, qui provient de l'action du charbon sur le carbonate de soude, qui décompose ce sel en oxide de carbone et en soude.

La proportion de soude libre est d'autant plus considérable dans le carbonate de soude qu'on a forcé davantage la dose du charbon, et qu'on a porté le mélange à une température plus élevée. On trouve dans le commerce des soudes, d'ailleurs recherchées pour certains usages, qui contiennent 10 à 15 p. 100 d'alcali libre.

Le monosulfure et le polysulfure de sodium, qui existent toujours dans la soude brute, proviennent de la décomposition directe d'une petite quantité de sulfate de soude par le charbon. Ces sulfures, en s'oxidant, donnent naissance ultérieurement à des sulfites et à des hyposulfites ; il est donc utile de laisser les soudes brutes se déliter à l'air avant de les lessiver.

La facilité avec laquelle le sulfate de soude est décomposé par le charbon permet de donner une autre théorie de la formation de la soude artificielle. On peut admettre en effet que le sulfure de sodium se forme d'abord par l'action désoxidante du charbon sur le sulfate de soude, et que ce corps, en réagissant sur la chaux en présence de l'acide carbonique, produit du sulfure de calcium et du carbonate de soude :



Quelques chimistes ont émis l'opinion que, dans la fabrication de la soude, le sulfate alcalin, chauffé avec du carbonate de chaux, produit du carbonate de soude et du sulfate de chaux, et que ce dernier sel était décomposé ensuite par le charbon, en sulfure de calcium et en acide carbonique. Cette théorie ne semble pas fondée, car l'expérience démontre que le sulfate de soude calciné avec la craie ne forme pas de carbonate de soude.

Le carbonate de soude du commerce n'est pas pur ; il contient ordinairement du chlorure de sodium et du sulfate de soude : on le purifie en le faisant dissoudre dans de l'eau bouillante, et en troublant la cristallisation jusqu'à ce que la liqueur soit complètement refroidie. La poudre cristalline qui se dépose est lavée sur un entonnoir avec de petites quantités d'eau distillée froide, qu'on renouvelle jusqu'à ce que le sel essayé ne contienne plus ni chlorure ni sulfate. On reconnaît que ce sel est pur en le dissolvant dans l'eau, en acidulant sa dissolution par l'acide pur, et en s'assurant que cette dissolution n'est troublée ni par l'azotate d'argent, ni par le chlorure de barium.

Usages.

Le carbonate de soude sert dans la fabrication du verre et des savons, qui en consomment des quantités énormes. On l'emploie aussi dans quelques opérations de teinture, et principalement dans le lessivage des fils et des tissus. La soude brute, mêlée à de la chaux vive et lessivée, fournit une liqueur qui sert à fabriquer le savon de Marseille.

BICARBONATE DE SOUDE. $\text{NaO,}(\text{CO}^2)^2,\text{HO}$.

Ce sel est blanc et cristallise en prismes rectangulaires à 4 pans ; sa réaction est alcaline ; sa saveur est salée, mais beaucoup moins caustique que celle du carbonate neutre. 100 parties d'eau en dissolvent 10,04 à + 10°, et 16^r,69 à + 70, d'après M. Poggiale.

Au-dessus de 70°, une dissolution de bicarbonate de soude commence à laisser dégager de l'acide carbonique. Ce dégagement devient très rapide dans l'eau bouillante, et le sel, passant par l'état de sesquicarbonate, se change bientôt en carbonate neutre. A la température ordinaire,

une dissolution de bicarbonate de soude se décompose aussi, mais avec beaucoup de lenteur.

Le bicarbonate de soude sec se conserve à l'air sans se décomposer; mais lorsqu'on l'abandonne pendant plusieurs mois dans un air chargé d'humidité, il perd de l'acide carbonique, et laisse un résidu de carbonate neutre de soude qui contient 5 équivalents d'eau; $\text{NaO}, \text{CO}^2, 5\text{HO}$.

Le bicarbonate de soude pur ne trouble pas à froid la dissolution des sels de magnésie. Cette propriété sert à le faire distinguer du carbonate neutre et du sesquicarbonate de soude, qui forment un précipité de sous-carbonate dans les sels de magnésie.

Pour constater ce dernier caractère, il faut employer un sel de magnésie qui ne contienne pas une grande quantité d'acide libre, parce que le carbonate neutre céderait la moitié de sa base à l'acide, et se changerait ainsi en bicarbonate qui ne précipiterait plus les sels magnésiens.

On obtient le bi-carbonate de soude en cristaux transparents, d'un volume quelquefois considérable, en faisant passer de l'acide carbonique jusqu'à refus dans une dissolution de carbonate de soude neutre.

On prépare souvent le bi-carbonate de soude pour les usages de la médecine, en soumettant à l'action de l'acide carbonique les cristaux de carbonate de soude du commerce. Dans ce cas, le bicarbonate se présente en masses amorphes et opaques.

Le bicarbonate de soude est employé en médecine dans la préparation des pastilles de Vichy et dans le traitement des affections calculeuses.

SESQUICARBONATE DE SOUDE. $(\text{NaO})^2, (\text{CO}^2)^3, 4\text{HO}$.

Ce sel pourrait être considéré comme formé par la combinaison d'équivalents égaux de carbonate neutre et de bicarbonate de soude. On le désigne quelquefois dans le commerce sous les noms de *Natron*, de sel de *Trona*. Il existe en grandes quantités dans certains lacs d'Égypte, en Hongrie, et surtout en Afrique. Ce sel est souvent mêlé de carbonate neutre de soude : il contient aussi du sulfate de soude et du sel marin.

M. Gay-Lussac a trouvé du sesqui-carbonate de soude cristallisé dans des fissures de rochers, sur la jetée du port de Cherbourg.

Le sesqui-carbonate de soude prend naissance par l'action de la chaleur sur une dissolution de bi-carbonate de soude. Lorsque la dissolution est concentrée, la liqueur laisse déposer en se refroidissant du sesquicarbonate de soude.

Si l'on verse lentement de l'alcool sur une solution de sesqui-carbonate de soude, de telle sorte que les deux liqueurs ne se mélangent pas, et qu'on abandonne le tout au repos, le sesquicarbonate se dédouble peu à peu en bicarbonate qui cristallise, et en carbonate neutre qui reste dissous.

CARBONATE DOUBLE DE POTASSE ET DE SOUDE.

Le carbonate de soude et le carbonate de potasse s'unissent directement par voie de fusion. Lorsqu'on chauffe des équivalents égaux de ces deux sels, on obtient une combinaison plus fusible que chacun d'eux en particulier. M. Berzélius pense même que ce mélange pourrait être employé pour opérer par la voie sèche la décomposition de certains minerais, qui seraient mieux pénétrés par ce sel double que par un carbonate alcalin qui est moins fusible.

Lorsqu'on soumet à l'évaporation des mélanges en proportions différentes de carbonates de soude et de potasse, on obtient des cristaux transparents, qui ont pour formule : $2(\text{NaO}, \text{CO}^2), (\text{KO}, \text{CO}^2), 18\text{HO}$.

Ces cristaux peuvent se dissoudre et se reproduire indéfiniment dans une eau chargée de carbonate de potasse. Mais lorsqu'on les dissout dans l'eau pure, ils se décomposent en grande partie, et laissent déposer du carbonate de soude; l'eau-mère donne encore des cristaux de carbonate double.

Ce sel double a été étudié et décrit par M. F. Margueritte. D'après ce chimiste, les potasses du commerce, les sels de potasse et de soude provenant de l'incinération des plantes ou de certaines opérations industrielles, contiennent souvent du carbonate double de potasse et de soude. M. Margueritte a obtenu d'abondantes cristallisations de ce sel double en évaporant les dernières eaux-mères de la fabrication du cyano-ferrure de potassium; M. Dubrunfaut a constaté sa présence dans les produits de la calcination des mélasses fermentées.

L'analyse de ce sel peut être faite facilement au moyen de l'acide chlorhydrique et en évaporant la liqueur à sec; il se forme un mélange de chlorure de sodium et de chlorure de potassium que l'on analyse par la méthode qui a été décrite à l'article chlorure de potassium.

PHOSPHATES DE SOUDE.

Les phosphates de soude ont été particulièrement examinés par M. Graham : ces sels, une fois desséchés, peuvent être représentés par les formules suivantes :

Phosphate de soude basique. . . $(\text{NaO})^3, \text{PhO}^5$;
 Phosphate de soude neutre . . . $(\text{NaO})^2, \text{HO}, \text{PhO}^5$;
 Phosphate de soude acide . . . $\text{NaO}, 2\text{HO}, \text{PhO}^5$.

En admettant avec M. Graham que l'acide phosphorique est un acide tribasique, c'est-à-dire que pour former des sels cet acide prend constamment 3 équivalents de base, et que, dans certains phosphates, l'eau fonctionne comme une véritable base, on voit que dans le phosphate ba-

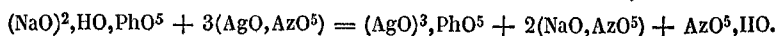
sique les 3 équivalents de base sont 3 équivalents de soude : dans le phosphate neutre, les 3 équivalents de base sont 2 équivalents de soude et un équivalent d'eau fonctionnant comme base ; dans le phosphate acide de soude, les 3 équivalents de base sont 2 équivalents d'eau jouant le rôle de base, et le troisième équivalent de base est un équivalent de soude.

PHOSPHATE NEUTRE DE SOUDE. $(\text{NaO})^2, \text{HO}, \text{PhO}^5, 26\text{HO}$.

Ce sel cristallise en prismes rhomboïdaux obliques qui s'effleurissent facilement. D'après M. Malaguti, le phosphate de soude neutre perd 26 équivalents d'eau lorsqu'on le chauffe à 100° ; le 27^e équivalent d'eau, qui n'est plus de l'eau de cristallisation, mais de l'eau basique, ne se dégage qu'à une température beaucoup plus élevée. Lorsque ce sel se dépose dans une liqueur dont la température dépasse 30°, il ne prend que 15 équivalents d'eau en cristallisant.

Le phosphate de soude neutre se dissout dans 4 p. d'eau froide et dans 2 p. d'eau bouillante.

Ce sel a une réaction légèrement alcaline : il forme dans les dissolutions d'azotate d'argent un précipité jaune de phosphate d'argent, et la liqueur devient acide après la précipitation :



Le phosphate de soude neutre existe en quantité notable dans l'urine ; on le prépare ordinairement en décomposant le biphosphate de chaux par le carbonate de soude ; il se précipite du carbonate de chaux et il reste dans la liqueur du phosphate de soude que l'on retire par évaporation. Le phosphate neutre de soude est employé en médecine comme laxatif.

PHOSPHATE ACIDE DE SOUDE. $\text{NaO}, (\text{HO})^2, \text{PhO}^5, 2\text{HO}$.

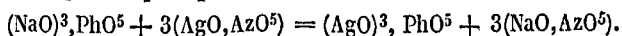
On prépare ce sel en ajoutant un équivalent d'acide phosphorique au phosphate de soude neutre. Le phosphate acide de soude peut, d'après M. Mitscherlich, cristalliser sous deux formes différentes : l'une de ces formes est le prisme rhomboïdal droit ; l'autre est l'octaèdre à base rectangle. Ce sel est très soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. La réaction du phosphate acide de soude est franchement acide. Lorsqu'on chauffe ce sel, il perd ses deux équivalents d'eau de cristallisation ; mais les deux équivalents d'eau basique ne se dégagent que vers 250°. Il forme dans les dissolutions d'azotate d'argent un précipité jaune, et deux équivalents d'acide azotique restent libres dans la liqueur :



PHOSPHATE DE SOUDE BASIQUE. $(\text{NaO})^3, \text{PhO}^5$.

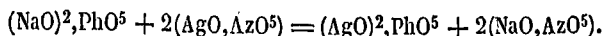
Ce phosphate s'obtient en mêlant le phosphate neutre de soude avec un grand excès de soude et en évaporant la liqueur jusqu'à ce qu'elle laisse déposer des cristaux.

Le phosphate de soude basique cristallise en prismes très déliés à six pans terminés par des faces obliques : la réaction de ce sel est fortement alcaline. Il produit dans les sels d'argent un précipité jaune, et la liqueur reste neutre après la précipitation :

PYROPHOSPHATE DE SOUDE. $(\text{NaO})^2, \text{PhO}^5, 10\text{HO}$.

Ce sel s'obtient en calcinant au rouge le phosphate neutre de soude $(\text{NaO})^2, \text{HO}, \text{PhO}^5$. L'équivalent de l'eau basique se dégage et le phosphate se transforme en pyrophosphate.

Le pyrophosphate diffère complètement par sa forme cristalline du phosphate de soude neutre ; il ne contient que 10 équivalents d'eau, ne s'effleurit pas à l'air, et paraît moins soluble dans l'eau que le phosphate de soude : sa réaction est alcaline, il forme dans les sels d'argent un précipité blanc de pyrophosphate d'argent ; la liqueur reste neutre après la précipitation :

MÉTAPHOSPHATE DE SOUDE. NaO, PhO^5 .

Ce sel s'obtient en soumettant à la calcination le phosphate de soude acide $\text{NaO}, (\text{HO})^2, \text{PhO}^5$, qui perd alors deux équivalents d'eau et se change en métaphosphate.

Le métaphosphate de soude précipite en blanc les sels d'argent comme le pyrophosphate de soude ; mais le métaphosphate d'argent a pour formule : AgO, PhO^5 , tandis que le pyrophosphate contenait 2 équivalents d'oxide d'argent.

ARSÉNIATE NEUTRE DE SOUDE. $(\text{NaO})^2, \text{HO}, \text{AsO}^5, 26\text{HO}$.

Ce sel cristallise à 0° en gros cristaux qui contiennent 27 équivalents d'eau et s'effleurissent rapidement lorsqu'on les expose à l'air. La dissolution d'arséniate neutre de soude possède une réaction alcaline : à 20° ce sel cristallise avec 16 équivalents d'eau.

L'arséniate neutre de soude se prépare en saturant de l'acide arsénique par du carbonate de soude.

On connaît un bi-arséniate de soude qui a pour formule : $\text{NaO}, \text{AsO}^5, 4\text{HO}$; et un arséniate de soude basique.

On voit que les arsénates de soude ont, sous le rapport de leur composition, beaucoup d'analogie avec les phosphates de soude : il est probable que ces sels éprouvent, lorsqu'on les chauffe, les mêmes modifications que les phosphates.

BORATE DE SOUDE. $\text{NaO}, \text{BO}^6, 10\text{HO}$.

Le borate de soude porte nom de *borax* dans le commerce. Il existe dans la nature ; on le trouve en Perse, dans l'Inde et dans la Chine.

Le borax naturel cristallise en prismes hexaèdres. Ces cristaux sont impurs et se trouvent toujours mêlés à une matière grasse dont la composition est inconnue. On le désigne quelquefois dans le commerce sous le nom de Tinckal.

Pour purifier le tinckal, on le traite par de l'eau de chaux, qui forme avec la matière grasse, un composé insoluble, et l'on fait cristalliser le sel dans des vases de bois ou de plomb.

On produit ordinairement le borax en unissant directement à la soude l'acide borique qui vient de Toscane.

Le borate de soude est blanc, d'une saveur et d'une réaction alcalines ; il se dissout dans 12 p. d'eau froide et dans 2 p. d'eau bouillante.

Il cristallise en prismes hexaèdres qui contiennent 47 pour cent d'eau, ou 10 équivalents.

MM. Payen et Buran ont reconnu qu'une dissolution de borax marquant 30° à l'aréomètre de Beaumé, qui cristallise au-dessus de 65°, laisse déposer du borax sous la forme octaédrique. Ces cristaux ne contiennent que 5 équivalents d'eau et sont représentés par la formule $\text{NaO}, \text{BO}^6, 5\text{HO}$. Le borax, exposé à l'air, s'effleurit ; lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il se boursoufle, perd son eau de cristallisation, et entre bientôt en fusion en donnant naissance à une masse vitreuse, qui conserve sa transparence lorsqu'elle est mise à l'abri de l'air, mais qui devient opaque au contact de l'humidité.

D'après M. Barreswil, le soufre agit sur une dissolution bouillante de borax, comme sur la soude caustique, et produit de l'hyposulfite de soude et du persulfure de sodium.

Usages.

Le borax a des usages importants. Lorsqu'on le fond avec différents oxides métalliques, il les dissout, et prend des teintes variables, qui servent, dans les analyses au chalumeau, à caractériser ces oxides.

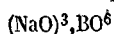
Ainsi l'oxide de cobalt colore le borax en bleu ; l'oxidé de manganèse, en brun rougeâtre, etc.

Lorsqu'on réduit un oxide par du charbon à une température élevée, on ajoute souvent dans le creuset une certaine quantité de borax qui agit comme fondant, recouvre le métal réduit et le préserve de l'oxidation.

Le borax sert aussi dans les soudures ; quand on se propose de souder par la chaleur des métaux oxidables, on les recouvre de borax, qui, en fondant, les empêche de s'oxidier et dissout les traces d'oxide qui s'opposeraient à la soudure.

Le borax entre dans la composition de certains verres. On l'emploie principalement dans la fabrication des verres très fusibles et de quelques couvertes de poteries.

Il existe un borate de soude basique qui a pour formule $(\text{NaO})^2, \text{BO}^6$, que l'on obtient en fondant 1 équivalent de borax avec 1 équivalent de carbonate de soude ; la dissolution de ce sel abandonne par l'évaporation des cristaux volumineux qui contiennent 8 équivalents d'eau. Si l'on fait fondre du borax avec un excès de carbonate de soude, on obtient, d'après M. Arfvedson, un autre borate de soude représenté par la formule suivante :



Il existe enfin un borate acide de soude que l'on obtient en saturant une dissolution de borax d'acide borique jusqu'à refus : la composition de ce sel a été déterminée par M. Laurent ; elle est représentée par la formule $\text{NaO}, 3\text{BO}^6$.

Essai de borax.

M. Gay-Lussac a proposé, pour analyser le borax, un procédé d'une grande simplicité et d'une exécution facile. Le principe de l'essai du borax est le même que celui de l'alcalimétrie ; il est fondé sur la propriété que possède l'acide sulfurique de décomposer complètement le borate de soude. La quantité d'acide sulfurique normal qu'il faut employer pour décomposer un poids connu de borax fait connaître la quantité de soude contenue dans ce sel : il est facile de calculer ensuite à quelle proportion de borax correspond la soude qui a été trouvée. On apprécie le terme de la décomposition, en se fondant sur la propriété que présente l'acide borique de colorer la teinture de tournesol *en rouge vineux*, tandis que l'acide sulfurique la colore *en rouge pelure d'oignon*.

Pour essayer un borax, on en fait dissoudre à chaud 15 grammes dans 50 centimètres cubes d'eau environ ; on colore la dissolution en bleu clair par quelques gouttes de teinture de tournesol, et l'on y verse peu à peu, avec une burette graduée, de l'acide sulfurique normal. Cet acide contient, par litre, 100 grammes d'acide sulfurique monohydraté, et comme la burette est divisée en demi-centimètres cubes, 100 divisions de cet instrument représentent 5 grammes d'acide concentré (V. *Alcalimétrie*).

La dissolution de borax, traitée par l'acide sulfurique, ne tarde pas à prendre une couleur vineuse qu'elle conserve jusqu'à la fin de la saturation ; lorsque le borax est décomposé entièrement, deux ou trois gouttes d'acide en excès font changer la teinte vineuse en une couleur pelure d'oignon.

Pour rendre ce changement de couleur plus facile à apprécier, M. Gay-Lussac conseille de colorer de l'eau avec du tournesol, de lui donner une couleur pelure d'oignon avec deux gouttes d'acide sulfurique titré, et de comparer la teinte de cette liqueur avec celle de la dissolution de borax que l'on analyse. Comme la proportion considérable d'acide borique que contient la dissolution chaude de borax et qui se dépose au moment de la saturation, rend moins sensibles les changements de couleur, on ne doit terminer la saturation qu'après avoir laissé refroidir la dissolution. Lorsque la teinte de la liqueur que l'on essaie est exactement la même que celle qui a été faite pour servir de terme de comparaison, on lit sur la burette le nombre de divisions d'acide normal employé; ce titre est un peu trop élevé; en effet, il n'indique pas seulement la quantité d'acide sulfurique qu'il a fallu employer pour décomposer le borax, mais encore l'excès d'acide qui a été nécessaire pour donner à la liqueur une teinte pelure d'oignon. On retranche ordinairement du titre observé trois gouttes ou une demi-division de la burette; l'expérience a prouvé que cette quantité d'acide sulfurique représentait à peu près l'excès d'acide que l'on a dû ajouter pour colorer en pelure d'oignon la teinture de tournesol.

Cet essai donne la quantité de soude réelle, NaO, contenue dans le borax. S'il a fallu par exemple, pour décomposer le borax, 75 divisions de la burette; sachant que 100 divisions de cet instrument correspondent à 3,485 de soude, on en conclut que 15 grammes de borax, soumis à l'analyse, contenaient 2^{sr},368 de soude, représentant une quantité de cet alcali nécessaire à la neutralisation de 3^{sr},750 d'acide sulfurique. Il ne reste plus qu'à déterminer par le calcul à quelle quantité de borax correspond cette proportion de soude: on sait que le borax ordinaire est formé de:

Un équivalent de soude (NaO)	387,17
Un équivalent d'acide borique (BO ⁶)	872,41
Dix équivalents d'eau (10HO)	1125,00
	<hr/>
Un équivalent de borax cristallisé.	2384,58

Cette quantité de borax exigerait pour sa décomposition un équivalent d'acide sulfurique hydraté = 612,50. Pour déterminer à quelle proportion de borax correspond la quantité d'acide sulfurique 3,750 trouvée dans l'analyse, il suffit donc de poser la proportion suivante:

$$612,5 : 2384,58 :: 3,750 : x$$

$$x = 14^{\text{sr}},390.$$

L'échantillon de borax, analysé sous le poids de 15 grammes, contenait donc une quantité de borax cristallisé, exprimée par 14^{sr},59 ou 97,27 p. 100.

SILICATE DE SOUDE.

On obtient le silicate de soude en faisant fondre de la silice avec de la soude ou du carbonate de soude. Une partie de carbonate de soude anhydre peut faire entrer en fusion 3 parties de silice, et donner un silicate alcalin soluble dans l'eau.

M. Fritzsche a obtenu un silicate de soude cristallisé en abandonnant à une évaporation lente une dissolution de silice dans la soude caustique; ce sel avait pour formule : $(\text{NaO})^3, 2\text{SiO}^3$.

Le silicate de soude se combine facilement avec d'autres silicates pour former des silicates doubles.

Il entre dans la fabrication du verre ordinaire; sa teinte est toujours verte; aussi n'a-t-on pu jusqu'à présent l'appliquer à la fabrication du cristal.

OUTREMER.

On extrait l'outremer employé en peinture, d'un minéral assez rare nommé *Lapis-Lazuli* ou *Lazulite*, qui existe surtout en Bucharie.

Le Lapis-Lazuli présente la composition suivante :

Silice	45,40
Alumine.	31,67
Soude.	9,09
Acide sulfurique. . .	5,89
Soufre.	0,95
Chaux.	3,52
Fer	0,86
Chlore	0,42
Eau.	0,12
	97,92

La densité du Lapis-Lazuli est de 2,95; sa texture est grenue et légèrement lamelleuse. Il contient presque toujours des grains de pyrite d'un beau jaune d'or.

Pour préparer l'outremer employé en peinture, on trie à la main les morceaux de lapis en rejetant la gangue; on les introduit dans un creuset; on les chauffe jusqu'au rouge sombre, on les jette encore chauds dans du vinaigre, et on les laisse pendant plusieurs jours dans cet acide qui dissout la chaux qui se trouve dans le lapis: après ce traitement, le lapis est porphyrisé avec soin et mêlé avec des corps gras, de la cire et des substances résineuses. La pâte est ensuite soumise au lavage à la température de 32° environ; l'eau enlève l'outremer, qui se dépose ensuite lorsqu'on laisse reposer la liqueur; le résidu, qui est à peine coloré en bleu, porte le nom de *Cendres d'outremer*.

L'outremer ainsi préparé est d'un prix très élevé

Vers l'année 1827, M. Guimet est parvenu le premier à préparer artificiellement de l'outremer d'une teinte bleue magnifique et comparable à celle de l'outremer naturel; depuis cette époque, plusieurs chimistes, et particulièrement M. Gmelin, M. Robiquet et M. Brunner, ont fait connaître les moyens d'obtenir cette matière colorante.

On prépare en Allemagne, aux environs de Nuremberg, de l'outremer artificiel, par des méthodes que nous ferons connaître sommairement en reproduisant ici les indications données sur cette fabrication par M. Debette.

On commence par purifier de l'argile en la soumettant au lavage comme dans les fabriques de poteries, afin de la débarrasser du sable qu'elle contient.

On prépare ensuite du sulfure de sodium en calcinant dans un fourneau à réverbère du sulfate de soude préalablement calciné, avec de la chaux et du charbon : le mélange est formé des proportions suivantes :

Sulfate de soude calciné. . .	100
Charbon de bois pulvérisé .	33
Chaux éteinte à l'air.	10

Le sulfure de sodium, une fois fondu, est coulé dans des moules métalliques : on dissout ce sulfure dans l'eau ; on laisse bien reposer la liqueur, pour faciliter le dépôt du charbon ; la plus petite quantité de ce corps s'opposerait à la production de l'outremer : on décante la liqueur claire, et on la fait bouillir avec du soufre, afin de transformer le mono-sulfure en polysulfure.

Ce polysulfure est évaporé dans des chaudières en fonte, jusqu'à consistance sirupeuse ; on y ajoute de l'argile lavée, et du sulfate de fer ; le mélange se fait dans les proportions de 50 kilogrammes de sulfure pour 12 kilogrammes d'argile, et 150 grammes de sulfate de protoxide de fer exempt de cuivre ; il se forme aussitôt du sulfure de fer ; la masse devient verte ; on l'évapore jusqu'à siccité, et on la réduit en poudre aussi fine que possible.

Cette poudre est introduite dans des mouffles appropriées, et soumise à un grillage qui dure plusieurs heures ; on a le soin de la remuer de temps en temps ; elle devient alors successivement brune, rouge, verte et bleue. Ce grillage demande beaucoup de soin ; une température trop élevée détruirait l'outremer ; une température trop basse ne produirait pas la coloration bleue de la masse.

La poudre ainsi obtenue est traitée par l'eau, qui dissout les sels de soude solubles et le sulfure de sodium qui se trouve en excès ; il reste une poudre insoluble qui est d'un bleu noirâtre ; cette poudre desséchée, soumise à un second grillage à une température modérée, et remuée continuellement, donne l'outremer d'une teinte bleue magnifique.

On peut encore obtenir l'outremer par le procédé suivant, dont M. Brunner a donné la description,

On calcine au rouge sombre pendant une heure et demie, dans un creuset de terre, surmonté de son couvercle, un mélange intime de 70 p. de sable en poudre très fine, 240 p. d'alun calciné, 48 p. de poussière de charbon, 144 p. de fleur de soufre et 240 p. de carbonate de soude anhydre.

La masse refroidie est épuisée avec de l'eau, et le résidu bien séché est mêlé intimement avec son poids de soufre et une partie et demie de carbonate de soude. Ce mélange est chauffé comme le précédent, et le résidu épuisé de nouveau par de l'eau. On répète cette opération encore une fois; on lave bien le résidu, et on le tamise à travers un tissu de mousseline après l'avoir séché. La partie tamisée est étendue sur une plaque de fer au-dessus d'une couche de soufre qu'on brûle lentement et d'une manière complète. On répète cette opération trois ou quatre fois, jusqu'à ce que le produit ait pris une belle couleur bleue.

On ignore jusqu'à présent la nature de la substance qui donne à l'outremer sa belle teinte bleue. Le carbonate de potasse substitué au carbonate de soude produit un composé correspondant à l'outremer, mais qui est incolore.

L'outremer artificiel peut remplacer non seulement le bleu de cobalt destiné à la peinture, mais encore l'azur ou verre coloré par l'oxide de cobalt, qu'on emploie en quantité considérable pour l'azurage des papiers, des toiles, etc.

AMMONIAQUE. AzH^3 .

Nous plaçons à côté des métaux alcalins proprement dits, une base qui par son énergie peut être comparée à la potasse et à la soude, mais qui en diffère essentiellement par sa composition: on sait que la potasse et la soude sont formées par la combinaison de l'oxygène avec des métaux, le potassium et le sodium; tandis que l'ammoniaque ne contient pas d'oxygène et résulte de la combinaison de l'hydrogène et de l'azote.

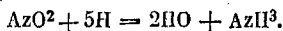
Nous dirons d'abord dans quelles circonstances l'ammoniaque peut se former.

Les substances organiques contiennent souvent de l'azote au nombre de leurs éléments: elles peuvent donner naissance à de l'ammoniaque;

- 1° Lorsqu'elles se décomposent spontanément;
- 2° Lorsqu'on les soumet à l'influence de la chaleur;
- 3° Lorsqu'on les chauffe avec un alcali hydraté, la potasse par exemple: tout l'azote de la matière organique se dégage alors à l'état d'ammoniaque.

L'azote et l'hydrogène peuvent s'unir à l'état naissant pour produire de l'ammoniaque. Ainsi, quand on fait passer simultanément un excès

d'hydrogène et un composé oxygéné de l'azote sur de la mousse de platine légèrement chauffé, il se produit de l'ammoniaque (M. Kuhlmann) :



Dans cette réaction, le platine agit par sa seule présence. M. Reiset a reconnu qu'on pouvait remplacer ce métal par du sesqui-oxide de fer.

Plusieurs métaux, et particulièrement l'étain, le zinc et le fer, traités par l'acide azotique, produisent également de l'ammoniaque.

Pour expliquer la production de l'ammoniaque dans la réaction de l'acide azotique sur les métaux, on peut admettre que, sous l'influence de cet acide, l'eau est décomposée et qu'il se dégage de l'hydrogène, qui, à l'état naissant, réagit sur l'acide azotique et le transforme en ammoniaque : $\text{H}^8 + \text{AzO}^5 = \text{AzH}^3 + 5\text{HO}$.

Lorsqu'on introduit de l'acide azotique dans une liqueur qui contient de l'acide sulfurique et du zinc, et qui produit par conséquent de l'hydrogène, le dégagement de gaz cesse quelquefois complètement, et l'hydrogène se combine avec l'azote de l'acide azotique pour former de l'ammoniaque qui reste dans la liqueur à l'état de sel ammoniacal.

L'ammoniaque prend encore naissance lorsqu'on expose le fer à l'action de l'air humide : l'eau est décomposée, son oxygène s'unit au fer pour former du sesqui-oxide, et son hydrogène produit, avec l'azote de l'air, de l'ammoniaque, qui, se combinant à l'acide carbonique de l'air, donne du carbonate d'ammoniaque. Aussi la rouille dégage-t-elle toujours de l'ammoniaque quand on la mêle à de la potasse.

Certains oxides de fer et de manganèse naturels, quelques argiles et diverses matières terreuses contiennent de l'ammoniaque. On en trouve aussi de petites quantités dans les pluies d'orage, à l'état de carbonate ou d'azotate d'ammoniaque.

Selon quelques chimistes, il existerait constamment des traces d'ammoniaque dans l'air; et les corps poreux dans lesquels on a trouvé de l'ammoniaque n'auraient fait que condenser ce gaz.

Les sécrétions des animaux, leurs urines, leurs excréments, contiennent de l'ammoniaque ou des corps qui se transforment facilement en sels ammoniacaux.

On peut dire en résumé que l'hydrogène et l'azote ont une grande tendance à s'unir entre eux pour former de l'ammoniaque, et que cette combinaison se produit surtout avec facilité lorsque ces deux corps sortent d'une combinaison, et qu'ils se rencontrent à l'état naissant.

Propriétés.

L'ammoniaque est un gaz incolore, d'une odeur vive et pénétrante, tout à fait caractéristique.

Sa densité est de 0,596. Il est impropre à la respiration et à la combustion. Une bougie qu'on y plonge s'éteint immédiatement. Il n'est pas com-

bustible dans l'air atmosphérique ; mais lorsqu'on l'introduit par une petite ouverture dans une cloche pleine d'oxygène, on peut l'enflammer ; il brûle alors avec une flamme jaune.

Le gaz ammoniac n'est pas permanent. M. Bussy a démontré qu'en l'exposant au froid produit par l'évaporation de l'acide sulfureux, on pouvait le liquéfier. M. Faraday a liquéfié le gaz ammoniac par une autre méthode : son procédé consiste à introduire quelques grammes de chlorure d'argent saturé de gaz ammoniac dans un tube en U en verre très résistant, que l'on ferme ensuite aux deux bouts. On chauffe légèrement le chlorure d'argent ammoniacal ; il se dégage de l'ammoniaque, qui se liquéfie par sa propre pression et se condense dans la partie du tube qui est entourée d'un mélange réfrigérant. La densité du gaz ammoniac liquéfié est de 0,76. M. Faraday a pu récemment solidifier l'ammoniaque en l'exposant au froid produit par l'évaporation dans le vide d'un mélange d'acide carbonique et d'éther. L'ammoniaque solide est blanche, cristalline, transparente, plus lourde que l'ammoniaque liquide ; son odeur est faible, parce que, à cette basse température, sa tension n'est pas considérable.

Le gaz ammoniac réagit comme un alcali sur le papier rouge de tournesol et sur le sirop de violette. Cette propriété, qui n'appartient à aucun autre fluide élastique, sert à le caractériser : aussi lui donne-t-on le nom d'*alcali volatil*. On reconnaît en général l'ammoniaque à trois caractères : 1° à son odeur ; 2° à son alcalinité ; 3° aux fumées blanches de chlorhydrate d'ammoniaque qu'elle produit, lorsqu'on en approche un tube de verre trempé dans l'acide chlorhydrique.

Si l'on fait passer l'ammoniaque à travers un tube rempli de fragments de porcelaine et chauffé au rouge, elle est en partie décomposée et donne naissance à de l'azote et à de l'hydrogène qui se trouvent dans le rapport de un volume d'azote, et de trois volumes d'hydrogène ; cette décomposition est plus facile, si l'on introduit dans le tube de porcelaine une petite quantité de platine.

L'électricité peut aussi décomposer l'ammoniaque.

L'ammoniaque est un des gaz les plus solubles dans l'eau que l'on connaisse ; l'eau peut en dissoudre 670 fois son volume. Si l'on met en contact avec l'eau une éprouvette remplie d'ammoniaque pure, le gaz est absorbé instantanément, et l'eau frappe le haut de l'éprouvette avec assez de force pour briser la cloche : aussi, pour faire cette expérience, faut-il avoir le soin d'envelopper l'éprouvette d'un linge, car les éclats de verre pourraient blesser l'opérateur. Un morceau de glace qu'on introduit dans une éprouvette remplie de gaz ammoniac absorbe rapidement ce gaz et se fond aussitôt. Malgré cette grande solubilité, l'ammoniaque ne répand pas à l'air de fumées blanches, parce qu'elle ne forme pas avec l'eau de combinaison en proportion définie.

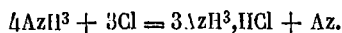
L'eau saturée de gaz ammoniac est employée dans les réactions chimiques et remplace le gaz ammoniac qui serait plus difficile à manier.

Cette dissolution, que l'on appelle souvent *ammoniaque liquide*, a pour densité 0,85 à 10°. Elle se congèle vers — 40°. Elle abandonne tout le gaz qu'elle contient quand on la chauffe à 60° ou qu'on l'abandonne pendant longtemps au contact de l'air : elle le perd également dans le vide.

L'oxygène agit sur l'ammoniaque sous l'influence de l'électricité, et forme de l'eau et de l'azote : $AzH^3 + O^3 = Az + 3HO$.

M. Kuhlmann a démontré que, sous l'influence de la mousse de platine légèrement chauffée, un mélange de gaz ammoniac et d'oxygène se transforme en acide azotique : $AzH^3 + O^3 = AzO^3, 3HO$.

Le chlore décompose l'ammoniaque ; si l'on fait passer dans ce gaz quelques bulles seulement de chlore, il se forme aussitôt des fumées blanches qui sont accompagnées d'un dégagement de chaleur et de lumière. Il se produit du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'azote :



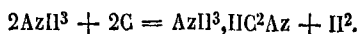
Le chlore décompose aussi l'ammoniaque liquide, mais alors l'action est moins énergique ; elle n'est pas accompagnée de lumière : si le chlore est en excès, l'azote qui se dégage a toujours l'odeur du chlorure d'azote (V. *la préparation de l'azote*).

Le brome agit comme le chlore sur le gaz ammoniac.

L'iode peut, sous l'influence de la chaleur, décomposer le gaz ammoniac, et produire de l'acide iodhydrique et de l'azote. Mais si l'on fait arriver un courant de gaz ammoniac dans de l'iode qu'on a préalablement refroidi, on obtient, selon M. Colin, un liquide noir qui, sous l'influence de l'eau, se décompose en iodhydrate d'ammoniaque et en un corps insoluble qui a été étudié précédemment sous le nom d'*Iodure d'azote*.

Le soufre et le phosphore n'agissent sur le gaz ammoniac que sous l'influence de la chaleur ; les produits de cette réaction n'ont pas été suffisamment examinés.

Le charbon décompose le gaz ammoniac sous l'influence d'une température élevée, et produit du cyanhydrate d'ammoniaque et de l'hydrogène :



L'hydrogène est toujours accompagné d'une certaine quantité d'azote.

MM. Gay-Lussac et Thenard ont reconnu que lorsqu'on fait passer du gaz ammoniac sur du potassium ou du sodium légèrement chauffés, il se forme des composés qui ont pour formule AzH^2K — AzH^2Na . Dans cette réaction, un équivalent d'hydrogène se trouve éliminé. Ces combinaisons

sons, chauffées fortement, paraissent se décomposer en azotures de potassium et de sodium.

Lorsqu'on fait arriver de l'ammoniaque sur du fer ou du cuivre chauffés au rouge, ce gaz se décompose en ses éléments, c'est-à-dire en un volume d'azote et 3 volumes d'hydrogène. Si la température n'est pas très élevée, l'azote de l'ammoniaque se combine aux métaux et forme des azotures métalliques. MM. Savart et Despretz ont reconnu que le cuivre et le fer, portés au rouge naissant dans un courant de gaz ammoniac, augmentaient de poids d'une manière très sensible, et se transformaient en azotures.

Mais si les métaux sont chauffés au rouge vif, les azotures se décomposent par la chaleur, et le métal soumis à l'action du gaz ammoniac n'éprouve qu'un changement dans ses propriétés physiques; il est devenu alors gris et cassant.

L'ammoniaque liquide dissout plusieurs oxides métalliques, tels que l'oxide de cuivre et les protoxides de fer, de cobalt, de nickel, etc. Les oxides alcalins et terreux paraissent être sans action sur le gaz ammoniac : mais en faisant passer à chaud sur des oxides métalliques réductibles par l'hydrogène, un courant de gaz ammoniac, on produit de l'eau et des azotures métalliques, ou simplement de l'eau et des métaux réduits, si la température a été portée jusqu'au rouge.

COMPOSITION DE L'AMMONIAQUE.

Lorsqu'on décompose le gaz ammoniac par la chaleur ou par l'électricité, on reconnaît que ce gaz double de volume. Pour apprécier la proportion d'azote et d'hydrogène contenue dans le mélange gazeux, on introduit dans un eudiomètre 100 volumes de gaz provenant de la décomposition de l'ammoniaque avec 50 volumes d'oxygène, et on fait passer dans le mélange une étincelle électrique. En mesurant le résidu, on trouve qu'il est formé de 37,5 volumes.

L'absorption a donc été de 112,5. Cette absorption est due à la production d'une certaine quantité d'eau : en se reportant à la composition de l'eau qui a été établie précédemment, on reconnaît qu'une absorption de 112,5 volumes correspond à 37,5 volumes d'oxygène et à 75 volumes d'hydrogène.

On voit donc déjà que 100 volumes de mélange contenaient 75 volumes d'hydrogène : pour apprécier la proportion d'azote, on met le gaz qui reste, et qui représente 37,5 volumes, en contact avec un morceau de phosphore; il se fait une absorption de 12,5 volumes d'oxygène, et le résidu, qui est de 25 volumes, représente l'azote : ainsi les 100 volumes de mélange gazeux sont formés de 75 volumes d'hydrogène et de 25 d'azote.

Puisque l'ammoniaque, en se décomposant, a doublé de volume, 100 volumes de mélange ne représentent que 50 volumes de gaz ammoniac. On peut donc dire que 50 volumes d'ammoniaque ont donné en se décomposant 75 volumes d'hydrogène et 25 volumes d'azote, et que par conséquent 100 volumes d'ammoniaque sont formés de 150 volumes d'hydrogène et de 50 volumes d'azote.

On vérifie facilement cette composition par le calcul; si on ajoute en effet à la demi-densité de l'azote 0,4860 une fois et demie la densité de l'hydrogène ou 0,1038, la somme 0,5898 doit être égale à la densité de l'ammoniaque. Or, la densité expérimentale est de 0,596 : cette densité se rapproche beaucoup, comme on le voit, du nombre théorique. L'ammoniaque étant formée de 0,1038 d'hydrogène et de 0,4860 d'azote, on déduit la composition en centièmes de l'ammoniaque de la proportion suivante :

$$0,4860 + 0,1038 : 0,1038 :: 100 : x.$$

$$x = 17,59.$$

100 d'ammoniaque contiennent donc 17,59 d'hydrogène et 82,41 d'azote.

On détermine l'équivalent de l'ammoniaque en recherchant la quantité de ce gaz qui se combine à un équivalent d'acide chlorhydrique pour former du chlorhydrate d'ammoniaque. On a reconnu que l'ammoniaque et l'acide chlorhydrique s'unissaient à volumes égaux pour constituer le chlorhydrate d'ammoniaque. Comme l'équivalent de l'acide chlorhydrique est représenté par 4 volumes, l'équivalent de l'ammoniaque correspond aussi à 4 volumes.

L'ammoniaque est donc formée de deux volumes d'azote et de 6 volumes d'hydrogène condensés en 4 volumes; sa formule en équivalent est AzH^3 , et le poids de cet équivalent est de 212,5. — En effet :

$$1 \text{ équivalent d'azote.} = 175,00$$

$$3 \text{ équivalents d'hydrogène . . .} = 37,50$$

$$1 \text{ équivalent d'ammoniaque } AzH^3 = 212,50$$

Préparation.

La préparation de l'ammoniaque est fondée sur la propriété que possèdent les alcalis fixes de la déplacer de ses combinaisons salines. Tous les sels ammoniacaux pourraient servir indistinctement à cette préparation; mais on emploie de préférence le chlorhydrate d'ammoniaque, que l'on trouve en abondance dans le commerce.

On introduit dans un matras, ou mieux dans une cornue en terre, des poids égaux de chaux vive et de sel ammoniac; le mélange ne doit occuper que le tiers ou la moitié de la capacité du ballon : la partie vide est remplie de petits fragments de chaux caustique destinés à dessécher le gaz.

Le ballon porte un tube recourbé qui s'engage dans un autre tube d'un large diamètre, rempli de potasse caustique en morceaux qui retient les dernières traces d'humidité. On ne peut employer, pour dessécher l'ammoniaque, le chlorure de calcium, qui a la propriété d'absorber de grandes quantités de ce gaz. L'action de la chaux sur le sel ammoniac commence à froid; mais elle s'arrêterait bientôt si l'on ne chauffait le ballon avec quelques charbons. Le gaz doit être recueilli sur le mercure, et l'on reconnaît qu'il est pur, lorsqu'il est complètement absorbable par l'eau.

L'équation $AzH^3, HCl + CaO = HO + CaCl + AzH^3$ rend compte de l'action de la chaux sur le chlorhydrate d'ammoniaque.

Au lieu de produire le gaz ammoniac avec de la chaux et un sel ammoniacal, on peut aussi l'obtenir en faisant chauffer l'ammoniaque liquide du commerce; il suffit d'une température peu élevée, pour en dégager tout le gaz qu'elle renferme.

La dissolution d'ammoniaque (ammoniaque liquide) se prépare en recevant le gaz ammoniac, d'abord dans un flacon laveur où l'on a mis une petite quantité de lait de chaux pour absorber l'acide carbonique et les corps étrangers qui pourraient être entraînés, et ensuite dans une série de flacons qui contiennent de l'eau distillée.

Comme l'eau ammoniacale est plus légère que l'eau pure, le tube qui amène le gaz dans l'eau distillée doit plonger jusqu'au fond du flacon; pour faciliter la dissolution de l'ammoniaque, on entoure les flacons condensateurs d'eau froide: on peut considérer la saturation comme complète, quand on voit de nombreuses bulles de gaz se dégager de la dissolution ammoniacale refroidie.

GÉNÉRALITÉS SUR LES SELS AMMONIACAUX.

Les acides peuvent être divisés en trois classes relativement à leur action sur l'ammoniaque :

1° La première classe comprend les oxacides hydratés, qui s'unissent à l'ammoniaque et produisent, avec cette base, des sels qui contiennent constamment un équivalent d'eau. Cette eau est nécessaire à l'existence même du sel ammoniacal qui se détruit dès qu'on le déshydrate, ou ne se forme pas lorsqu'on fait agir de l'ammoniaque anhydre sur un acide également anhydre. Il arrive souvent que le sel ammoniacal renferme plusieurs équivalents d'eau; mais ces nouveaux équivalents ne remplissent pas le même rôle que le premier, et on peut les éliminer sans décomposer le sel. Si A représente un équivalent d'un acide oxygéné, le sel ammoniacal neutre formé en présence de l'eau par cet oxacide aura toujours pour composition AzH^3, HO, A .

2° La deuxième classe comprend les sels formés par les hydracides, Ces

sels contiennent les éléments de l'ammoniaque et de l'hydracide : sous ce rapport l'ammoniaque diffère complètement des bases oxigénées, qui en se combinant aux hydracides produisent de l'eau et un composé binaire. Si HR représente un hydracide, la composition du sel ammoniacal sera AzH^3,HR . Les sels ammoniacaux formés par les hydracides peuvent contenir de l'eau de cristallisation ; mais dans ces sortes de composés, l'eau n'est pas nécessaire comme dans les sels appartenant à la classe précédente.

3^e La troisième classe comprend des composés qui sont produits par la combinaison des acides anhydres avec l'ammoniaque. Ces corps ne présentent pas les caractères généraux des sels ammoniacaux. C'est ainsi que la combinaison de l'acide sulfurique anhydre avec l'ammoniaque anhydre AzH^3,SO^3 ne précipite pas les sels de baryte, comme le fait le sulfate d'ammoniaque ordinaire : AzH^3,HO,SO^3 .

Les composés qui sont produits par la réaction du gaz ammoniac sur les acides anhydres portent en général le nom d'*Amides*. Ils ne diffèrent des sels ammoniacaux proprement dits que par un ou plusieurs équivalents d'eau, et peuvent régénérer des sels ammoniacaux quand on les soumet à des influences qui déterminent leur hydratation. On peut produire aussi des amides en soumettant certains sels ammoniacaux à la distillation ou à l'influence des corps avides d'eau, tels que l'acide phosphorique anhydre et le perchlorure de phosphore. Les différents modes de production des amides seront décrits avec détail en traitant des corps organiques.

L'oxamide, qu'on doit considérer comme le type de cette série remarquable de composés, a été découverte par M. Dumas en étudiant la distillation de l'oxalate d'ammoniaque.

THÉORIE DE L'AMMONIUM.

La propriété que possède l'ammoniaque de s'unir aux acides, d'être caustique, de ramener au bleu la couleur rouge de tournesol, de verdier le sirop de violettes et de se substituer à un grand nombre d'oxides métalliques en les précipitant de leurs dissolutions salines, a dû faire considérer depuis longtemps l'ammoniaque comme une véritable base comparable aux bases alcalines. Comme toutes les autres bases sont formées par l'union d'un métal avec l'oxigène, quelques chimistes éminent l'opinion que l'ammoniaque pourrait bien elle-même contenir un métal particulier, non encore isolé.

M. Ampère a proposé le premier une théorie ingénieuse pour expliquer le rôle basique de l'ammoniaque. Cette théorie, développée par M. Berzélius, est adoptée aujourd'hui par un grand nombre de chimistes.

Elle consiste à supposer que l'ammoniaque AzH^3 n'est point une base, et qu'elle ne devient basique que par le concours de l'eau.

Dans cette théorie, l'équivalent d'hydrogène que contient l'eau s'ajoute aux trois équivalents d'hydrogène qui se trouvent dans l'ammoniaque pour former, avec l'azote, un radical particulier, une sorte de métal composé AzH^4 que l'on nomme *ammonium*. Ce radical, s'unissant à l'équivalent d'oxygène de l'eau décomposée, constitue l'*oxide d'ammonium* AzH^4O , qui se combine alors aux oxacides à la manière des oxides ordinaires pour former des sels ammoniacaux, représentés d'une manière générale par la formule AzH^4O, A .

Nous allons exposer maintenant les différentes considérations que les partisans de la théorie de l'ammonium font valoir en faveur de leur hypothèse.

Il ne doit pas paraître extraordinaire que le composé binaire AzH^4 remplisse les fonctions d'un métal ; on sait en effet que le cyanogène C^2Az se comporte comme un véritable métalloïde dans toutes les réactions chimiques.

Dans la théorie qui consiste à admettre que l'ammoniaque est un composé binaire jouant le rôle d'un oxide métallique basique, on ne comprend pas pourquoi cette base a besoin de la présence de l'eau pour former des sels avec les oxacides ; pourquoi cette eau devient inutile dans les sels formés par les hydracides, et pourquoi enfin les acides anhydres ne forment pas de sels ammoniacaux avec l'ammoniaque.

Dans l'hypothèse de l'ammonium, ces trois faits s'expliquent facilement.

1° L'ammoniaque AzH^3 est un corps indifférent : il lui faut un équivalent d'hydrogène pour devenir un radical, et un équivalent d'oxygène pour se changer en base, en oxide d'ammonium AzH^4O . C'est précisément l'eau qui fournit l'équivalent d'oxygène et l'équivalent d'hydrogène qui transforment l'ammoniaque en oxide d'ammonium.

2° Les hydracides se combinent avec l'ammoniaque pour former des composés comparables aux chlorures, bromures, iodures ; dans ce cas, c'est l'hydrogène de l'hydracide qui transforme l'ammoniaque AzH^3 en ammonium AzH^4 .

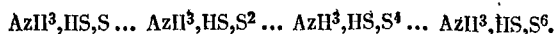
On comprend donc que l'ammoniaque se combine aux hydracides pour former des sels ammoniacaux sans que l'intervention de l'eau soit nécessaire.

3° Il n'est pas étonnant que l'ammoniaque AzH^3 , en s'unissant aux oxacides anhydres, ne forme pas de sels ammoniacaux, puisque AzH^3 n'est pas une base.

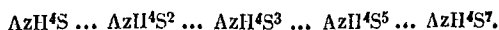
La composition d'un corps particulier, que nous examinerons plus loin sous le nom d'hydrure ammoniacal de mercure, semble aussi appuyer la théorie de l'ammonium. En effet, ce composé paraît être formé par la combinaison du mercure avec une quantité d'azote et d'hydrogène représentée précisément par la formule AzH^4 : il est plus simple d'envisager

cette combinaison comme un ammoniure de potassium Hg, AzH^4 que comme un hydrure ammoniacal de mercure HgH, AzH^3 .

La constitution des sulfhydrates sulfurés d'ammoniaque s'interprète aussi très simplement dans la théorie de l'ammonium. Le sulfhydrate d'ammoniaque AzH^3, HS peut dissoudre plusieurs équivalents de soufre pour former les composés suivants :



Dans la théorie de l'ammoniaque, ces formules sont compliquées; elles sont beaucoup plus simples dans la théorie de l'ammonium, et deviennent :



Ces corps sont alors comparables en tous points aux sulfures de potassium.

La théorie de l'ammonium offre aussi l'avantage de rapprocher le chlorhydrate d'ammoniaque (chlorure d'ammonium) AzH^4Cl des chlorures de potassium, de sodium, etc. $\text{KCl}; \text{NaCl}$, etc.

Les composés doubles formés par la combinaison des chlorures métalliques avec le chlorhydrate d'ammoniaque sont des chlorures doubles dans la théorie de l'ammonium, et leur formule devient alors très simple : c'est ainsi que le chlorhydrate d'ammoniaque et le bichlorure de platine forment un corps représenté par la formule suivante : $\text{PtCl}^2, \text{AzH}^4\text{Cl}$, qui est un chlorure double de platine et d'ammonium correspondant au chlorure double de platine et de potassium $\text{PtCl}^2, \text{KCl}$.

L'ammonium n'a pas été isolé; mais cette objection n'est pas suffisante pour qu'on doive rejeter la théorie de l'ammonium; en effet, le cacodyle, radical composé, n'a été isolé que longtemps après que M. Bunsen eut démontré son existence dans les combinaisons cacodyliques; et les chimistes admettent l'existence de AzO^5 , qui cependant n'est pas connu à l'état de liberté.

OBJECTIONS A LA THÉORIE DE L'AMMONIUM.

Nous avons cru devoir exposer avec quelque détail la théorie de l'ammonium, parce qu'elle est admise par un grand nombre de chimistes, et qu'elle explique d'ailleurs d'une manière heureuse un certain nombre de faits; il nous reste maintenant à présenter les objections, selon nous très sérieuses, que l'on peut adresser à cette théorie :

1° L'ammonium AzH^4 n'est pas connu à l'état de liberté.

2° En admettant l'existence de l'ammonium pour expliquer la composition des sels ammoniacaux, on est obligé d'admettre aussi un très grand nombre de radicaux hypothétiques pour interpréter la constitution des sels qui contiennent des alcalis organiques. Ces sels, en effet, d'après les

recherches de M. Regnault, ont une composition entièrement comparable à celle des composés ammoniacaux, car les bases organiques semblables à l'ammoniaque ne peuvent s'unir aux oxacides anhydres qu'en présence de l'eau, et forment des sels dans lesquels un équivalent d'eau est nécessaire; il faudrait donc admettre dans ces sels l'existence d'autant de radicaux hypothétiques qu'il existe d'alcalis organiques; on aurait ainsi *le morphinium* pour les sels de morphine, *le quinium* pour les sels de quinine, etc.

3° Pour expliquer, dans la théorie de l'ammonium, la production du chlorure d'ammonium AzH^4Cl qui prend naissance lorsqu'on combine l'acide chlorhydrique à l'ammoniaque, on est obligé d'admettre que le chlore, qui, dans l'acide chlorhydrique, est combiné avec l'hydrogène, et dont l'affinité pour ce corps est énorme, abandonne cependant l'hydrogène pour se combiner à l'ammoniaque AzH^3 et former AzH^4 , lorsque l'affinité de AzH^3 pour l'hydrogène est assez faible pour qu'on n'ait pu jusqu'ici, par aucun moyen, unir directement AzH^3 avec l'hydrogène.

Cette objection, que nous empruntons à M. Chevreul, nous paraît d'une grande force.

On voit que les deux théories qui ont été émises sur la constitution des sels ammoniacaux reviennent à rechercher si le chlorhydrate d'ammoniaque sera représenté par AzH^3, HCl ou par AzH^4, Cl ; si le sulfate d'ammoniaque aura pour formule AzH^3, HO, SO^3 , ou bien AzH^4O, SO^3 : dans les deux cas, la composition de ces sels est la même; l'arrangement moléculaire est seul différent.

Nous dirons ici d'une manière générale que les questions relatives à la constitution moléculaire des corps, c'est-à-dire au mode d'arrangement de leurs éléments, sont complètement insolubles dans l'état actuel de la science, lors même qu'il s'agit des composés les plus simples.

Quand nous admettons qu'un sel, le sulfate de potasse par exemple, contient l'acide sulfurique et la potasse, et que nous écrivons sa formule KO, SO^3 et non KSO^4 , c'est que le sulfate de potasse a été formé par la combinaison de la potasse avec l'acide sulfurique, qu'on en retire facilement ces deux éléments, et que toutes les réactions de ce sel s'expliquent avec facilité en supposant qu'il contient de l'acide sulfurique et de la potasse; mais nous ne connaissons aucun moyen rigoureux de démontrer son arrangement moléculaire.

Ce que nous venons de dire pour le sulfate de potasse s'applique aux sels ammoniacaux.

Nous admettons, dans un sel ammoniacal, l'existence de l'ammoniaque AzH^3 , parce que ce corps existe à l'état isolé, qu'il forme des sels en s'unissant aux acides directement ou avec la seule intervention de

l'eau, et qu'on peut le retirer facilement des combinaisons salines dans lesquelles il est engagé.

Tout en reconnaissant ce que la théorie de l'ammonium présente d'ingénieux, nous ne l'admettons pas dans cet ouvrage, parce qu'elle tend à faire sortir la chimie de la voie purement expérimentale, et à faire admettre l'existence d'un grand nombre de corps hypothétiques.

HYDRURE AMMONIACAL DE MERCURE OU AMMONIURE DE MERCURE.

Peu de temps après la découverte des métaux alcalins, plusieurs chimistes, et particulièrement M. Berzélius, soumirent les sels ammoniacaux à l'action de la pile, et reconnurent qu'en présence du mercure, ces sels donnaient des résultats présentant une certaine analogie avec ceux que Davy avait obtenus pour les sels alcalins.

Si l'on met, en effet, dans une coupelle de chlorhydrate d'ammoniaque légèrement humide, un globule de mercure, que l'on place cette coupelle sur une lame de platine en communication avec le pôle positif de la pile, et que l'on fasse plonger le réophore négatif dans le mercure, on voit bientôt le métal augmenter considérablement de volume et prendre une consistance butireuse semblable à celle des autres amalgames.

On peut obtenir cet amalgame par un autre procédé, qui consiste à placer dans la coupelle de chlorhydrate d'ammoniaque humide, ou dans une dissolution de ce sel, un amalgame de mercure et de potassium. Le potassium se combine alors avec le chlore du chlorhydrate d'ammoniaque pour former du chlorure de potassium, et le mercure s'unit à un composé d'azote et d'hydrogène, qui paraît avoir pour formule AzH^4 . On donne au corps qui se produit ainsi le nom d'*amalgame d'ammonium* : l'amalgame obtenu par cette dernière méthode contient toujours une certaine quantité de potassium.

L'amalgame d'ammonium cristallise en cube ; sa densité est trois fois plus grande que celle de l'eau. Le gaz chlorhydrique le décompose en chlorhydrate d'ammoniaque, en mercure et en hydrogène qui se dégage. Il est fort peu stable ; la plus faible élévation de température, le contact de l'alcool, de l'éther, etc., le décomposent en mercure et en un mélange d'hydrogène et de gaz ammoniac.

Cet amalgame ne contient qu'une quantité d'ammoniaque et d'hydrogène très faible relativement à la proportion de mercure, comme le démontrent les analyses qui ont été faites par MM. Thenard et Gay-Lussac.

Les partisans de la théorie de l'ammonium admettent, dans le composé qui vient d'être décrit, l'existence de l'ammonium AzH^4 ; tandis que d'autres chimistes considèrent ce corps comme un hydrure ammoniacal de mercure ; il faut reconnaître ici que dans la théorie de l'ammonium

la constitution de l'ammoniaque de mercure est plus simple que dans celle de l'ammoniaque.

CARACTÈRES GÉNÉRAUX DES SELS AMMONIACAUX.

Les sels ammoniacaux sont isomorphes avec les sels de potasse correspondants; ils sont comme eux solubles dans l'eau. L'ammoniaque agit en présence des acides comme une base énergique; elle les sature complètement et forme des sels neutres aux réactifs colorés.

Les sels ammoniacaux sont incolores, d'une saveur piquante. La plupart n'ont pas d'odeur sensible: cependant ceux qui contiennent des acides faibles, comme l'acide carbonique, possèdent l'odeur pénétrante de l'ammoniaque.

La chaleur volatilise ou décompose tous les sels ammoniacaux; ceux qui contiennent des acides gazeux, comme l'acide chlorhydrique, distillent sans éprouver d'altération; cependant plusieurs sels ammoniacaux dont l'acide est volatil, éprouvent une décomposition partielle sous l'influence de la chaleur; ainsi le sulfate, l'azotate, l'azotite, sont décomposés avant le rouge sombre. Lorsque l'acide est fixe, l'ammoniaque abandonne l'acide avec lequel il était combiné. Ainsi les phosphates, les borates d'ammoniaque sont décomposés par la chaleur en ammoniaque, en eau, et laissent un résidu d'acide pyrophosphorique ou d'acide borique.

Un sel neutre ammoniacal, soumis à l'influence de la chaleur, dégage ordinairement une partie de son ammoniaque et se transforme d'abord en un bi-sel.

Le chlore décompose facilement les sels ammoniacaux; s'il est en excès, il s'unit aux deux éléments de l'ammoniaque, pour former avec l'azote, du chlorure d'azote; et avec l'hydrogène, de l'acide chlorhydrique.

L'amalgame de potassium agit, comme nous l'avons dit précédemment, sur les sels ammoniacaux humides ou en dissolution concentrée; cet amalgame détermine la décomposition de l'eau et du sel, et forme de l'hydrure ammoniacal de potassium. (Ammoniaque de potassium) KAzH^4 .

Les sels ammoniacaux, soumis à l'action oxidante d'un mélange d'acide sulfurique et de chromate de potasse, sont transformés en acide azotique, comme l'a démontré récemment M. Kuhlmann. Ces sels subissent la même transformation lorsqu'on les soumet, en présence d'un excès d'air ou d'oxygène, à l'influence de la chaleur et de la mousse de platine.

Les sels ammoniacaux sont très faciles à distinguer de tous les autres sels.

Les alcalis fixes, la potasse, la soude, la chaux, etc., en dégagent, même à froid, un gaz qui ramène au bleu le papier rouge de tournesol: cette

propriété n'est partagée par aucun autre fluide élastique ; ce gaz, d'une odeur pénétrante et caractéristique, produit, à l'approche d'un tube trempé dans l'acide chlorhydrique affaibli, des fumées blanches, très épaisses, de sel ammoniac.

Les sels ammoniacaux se reconnaissent encore au moyen des réactifs suivants :

Acide tartrique. — Précipité blanc cristallin de bitartrate d'ammoniaque, si l'acide tartrique est en grand excès : ce précipité est beaucoup plus soluble que le bitartrate de potasse.

Acide hydrofluosilicique. — Précipité blanc gélatineux.

Acide chlorique, Acide perchlorique, Acide carbazotique. — Pas de précipité.

Sulfate d'alumine. — Précipité blanc, cristallin, d'alun ammoniacal.

Chlorure de platine. — Précipité jaune de chlorure ammoniaco-platinique, laissant du platine pur par la calcination.

Les sels ammoniacaux ne forment pas de précipités dans les carbonates alcalins, les sulfures, et le cyanoferrure de potassium.

On analyse les sels ammoniacaux en précipitant leur dissolution par le bichlorure de platine, lavant le précipité avec de l'alcool, et déterminant le poids du chlorure ammoniaco-platinique dont la composition est connue. On peut encore analyser les sels ammoniacaux en les décomposant par un mélange d'oxyde de cuivre et de cuivre métallique et mesurant le volume d'azote qui se produit ; cette analyse s'exécute dans un appareil qui sera décrit à l'article, *analyse des substances organiques azotées.*

CHLORHYDRATE D'AMMONIAQUE. AzH^3, HCl .

État naturel.

Le chlorhydrate d'ammoniaque se trouve dans l'urine humaine et dans la fiente de quelques animaux, particulièrement des chameaux. Il existe en petite quantité dans les environs des volcans, et dans les fissures de certaines mines de houille en combustion.

Propriétés.

Le chlorhydrate d'ammoniaque, appelé souvent *sel ammoniac*, cristallise ordinairement en longues aiguilles qui se groupent sous forme de barbes de plumes, et plus rarement en cubes ou en octaèdres ; sa saveur est piquante, sa densité de 1,45 ; il n'a pas d'odeur sensible.

100 p. d'eau dissolvent 36 p. de sel ammoniac à 18°. 100 p. d'eau à 100° en dissolvent 89 p.

Le chlorhydrate d'ammoniaque est soluble dans l'alcool.

Ce sel se sublime, sans éprouver d'altération, à une température un peu inférieure au rouge sombre : il est toujours anhydre.

Plusieurs métaux, et particulièrement les métaux des premières sections, peuvent le décomposer. Il se dégage du gaz ammoniac et de l'hydrogène, et il se forme un chlorure métallique.

Le potassium et le sodium produisent cette décomposition à une température assez basse; l'étain, le zinc, le fer, agissent sur le sel ammoniac à une chaleur plus élevée; l'expérience se fait facilement dans une petite cornue de verre à laquelle on adapte un tube recourbé qui s'engage sous une cloche pleine de mercure; on recueille ainsi 6 vol. d'hydrogène contre 2 vol. d'azote.

Presque tous les oxides décomposent le sel ammoniac en donnant naissance à des chlorures métalliques, à de l'azote et à de l'eau. Les oxides de nickel et de cobalt sont réduits à l'état métallique quand on les chauffe avec du sel ammoniac.

Une dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque peut dissoudre certains oxides métalliques, et principalement d'oxide de zinc.

Lorsqu'on expose aux vapeurs d'acide sulfurique anhydre, le chlorhydrate d'ammoniaque en poudre, il se forme une combinaison particulière que l'eau décompose rapidement en acide chlorhydrique et en sulfate d'ammoniaque (H. Rose).

Le sel ammoniac est élastique, et se laisse difficilement pulvériser: pour l'obtenir en poudre très fine, on peut en faire une dissolution bouillante concentrée, et la laisser refroidir le plus promptement possible en l'agitant continuellement; on produit ainsi un précipité cristallin, qui se réduit en poudre fine lorsqu'on le dessèche.

Préparation.

On obtient directement le chlorhydrate d'ammoniaque en unissant l'ammoniaque et l'acide chlorhydrique à l'état gazeux; on reconnaît que ces deux gaz se combinent à volumes égaux pour former le sel ammoniac.

Ce sel a été pendant longtemps fabriqué exclusivement en Egypte. On le produisait dans ce pays en recueillant les produits volatils qui proviennent de la combustion de la fiente des chameaux.

On prépare maintenant le chlorhydrate d'ammoniaque en décomposant le sulfate d'ammoniaque par le chlorure de sodium.

Pour produire économiquement le sulfate d'ammoniaque, on transforme en sulfate, le carbonate ammoniacal qui provient soit de la distillation des substances animales, soit des eaux du gaz de l'éclairage, des urines putréfiées, des eaux vanes, etc. On fait filtrer ces eaux qui sont chargées de carbonate d'ammoniaque, sur des couches de sulfate de chaux réduit en poudre fine; il se forme du carbonate de chaux insoluble et du sulfate d'ammoniaque soluble.

On peut encore obtenir du sulfate d'ammoniaque, en traitant le car-

bonate d'ammoniaque par du sulfate de fer ou du sulfate de manganèse qui forment des carbonates de fer ou de manganèse insolubles, et du sulfate d'ammoniaque. Le sulfate d'ammoniaque étant une fois produit, pour le transformer en chlorhydrate, il suffit de le distiller avec du chlorure de sodium, qui le transforme en sulfate de soude et en chlorhydrate d'ammoniaque : $AzH^3,HO,SO^3 + NaCl = AzH^3,HCl + NaO,SO^3$.

Au lieu d'opérer par la voie sèche, on agit quelquefois sur des dissolutions de sulfate d'ammoniaque et de sel marin. En évaporant les dissolutions de ces deux sels, il se fait une double décomposition ; le sel ammoniac cristallise le premier, tandis que le sulfate de soude reste dans les eaux-mères.

On fabrique aussi le sel ammoniac dans quelques localités, en recevant directement le carbonate d'ammoniaque dans de l'acide chlorhydrique du commerce.

Usages.

Le sel ammoniac sert à préparer l'ammoniaque pour les besoins des arts, et pour les laboratoires de chimie.

On l'emploie dans la fabrication du sesqui-carbonate d'ammoniaque médicinal : il sert pour le décapage des métaux, et particulièrement du cuivre ; dans ce cas, l'ammoniaque du chlorhydrate réduit une partie de l'oxide de cuivre à l'état métallique, et transforme l'autre partie en protochlorure de cuivre qui se volatilise.

Le sel ammoniac est aussi employé dans quelques opérations de teinture.

Le chlorure d'argent étant soluble dans une dissolution aqueuse de sel ammoniac, on se sert quelquefois d'un mélange de ces deux sels pour argenter à froid le cuivre et le laiton.

Le sel ammoniac est employé dans l'extraction du platine pour précipiter ce métal de sa dissolution dans l'eau régale.

Enfin le sel ammoniac entre dans la composition du lut destiné à fixer le fer dans la pierre : ce lut se prépare en arrosant avec une dissolution de sel ammoniac, de la limaille de fer préalablement mêlée à un ou deux centièmes de soufre.

CHLORURES DOUBLES AMMONIACAUX.

Le chlorhydrate d'ammoniaque forme des sels doubles avec les chlorures de magnésium, de zinc, de cadmium, de manganèse, de fer, d'étain, de molybdène, de cobalt, de nickel, de cuivre, d'antimoine, de mercure, d'or, d'iridium, de palladium, de rhodium, etc.

Il s'unit en outre à certains oxides métalliques.

BROMHYDRATE D'AMMONIAQUE. $AzH^3, HBr.$ — IODHYDRATE
D'AMMONIAQUE. $AzH^3, HI.$

Ces deux sels présentent une grande analogie avec le chlorhydrate d'ammoniaque. Ils sont solubles dans l'eau, cristallisables et volatils : ils sont formés, comme le sel ammoniac, de volumes égaux d'acide et d'ammoniaque.

On les obtient en saturant directement l'ammoniaque par les acides bromhydrique et iodhydrique.

FLUORHYDRATE D'AMMONIAQUE. $AzH^3, HFl.$

M. Berzélius conseille de préparer ce sel en distillant dans un appareil de platine ou d'argent un mélange bien sec d'une partie de sel ammoniac et de 2 parties 1/4 de fluorure de sodium. Le fluorhydrate d'ammoniaque peut aussi être obtenu directement en saturant l'acide fluorhydrique avec de l'ammoniaque.

Le fluorhydrate d'ammoniaque cristallise en prismes incolores qui entrent en fusion avant de se sublimer ; il ne s'altère pas à l'air, se dissout facilement dans l'eau, attaque le verre même lorsqu'il est solide.

On peut graver sur le verre en employant la dissolution de fluorhydrate d'ammoniaque, au lieu d'acide fluorhydrique : on laisse sécher le sel sur le verre, et lorsque son action est produite, on lave ensuite avec de l'eau.

Le fluorhydrate d'ammoniaque absorbe le gaz ammoniac avec rapidité.

La dissolution de ce sel perd de l'ammoniaque par l'évaporation, et laisse déposer, en se refroidissant, des cristaux grenus, efflorescents, qu'on considère comme un bifluorhydrate d'ammoniaque $AzH^3, (HFl)^2.$

L'ammoniaque forme des sels cristallisables avec les fluorures de bore et de silicium.

CYANHYDRATE D'AMMONIAQUE. $AzH^3, HCy.$

Ce sel est blanc, incolore ; il cristallise en cubes ; il est volatil et très soluble dans l'eau ; son odeur est à la fois prussique et ammoniacale : il est presque aussi vénéneux que l'acide cyanhydrique.

Le cyanhydrate d'ammoniaque est formé de volumes égaux de vapeur d'acide cyanhydrique et d'ammoniaque, unis sans condensation.

On prépare le cyanhydrate d'ammoniaque : 1° en combinant directement l'ammoniaque et l'acide cyanhydrique ; 2° en distillant un mélange d'équivalents égaux de cyanure de potassium et de chlorhydrate d'ammoniaque ; 3° en distillant un mélange de 3 p. de sel ammoniac, 2 p. de cyano-ferrure de potassium et de 10 p. d'eau.

On forme encore le cyanhydrate d'ammoniaque en faisant passer du gaz ammoniac sec sur des charbons placés dans un tube de porcelaine et portés au rouge. Il se dégage de l'hydrogène et de l'azote, et si le tube communique avec un ballon condensateur suffisamment refroidi, il se dépose dans le ballon des cristaux de cyanhydrate d'ammoniaque.

COMBINAISONS DE L'AMMONIAQUE AVEC L'ACIDE SULFHYDRIQUE.

SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE. AzH^3,HS .

Suivant M. Bineau, lorsqu'on fait arriver dans un flacon maintenu à une température très basse, un courant de gaz acide sulfhydrique sec et de gaz ammoniac sec et en excès, il se produit un composé blanc formé de 2 volumes d'ammoniaque et d'un volume d'hydrogène sulfuré, qui a pour formule: AzH^3,HS .

Si, au contraire, l'hydrogène sulfuré est employé en excès, les deux gaz s'unissent à volumes égaux et produisent une combinaison représentée par $AzH^3,2HS$; dans la théorie de l'ammonium, ce corps est un sulfhydrate de sulfure d'ammonium ayant pour formule: AzH^4S,HS , et correspondant pour sa composition au sulfhydrate de sulfure de potassium KS,HS .

On connaît encore d'autres combinaisons d'acide sulfhydrique et d'ammoniaque, mais on peut les considérer comme des mélanges des deux corps précédents.

Propriétés.

Le sulfhydrate d'ammoniaque préparé à une basse température et à l'abri de l'air, avec un excès de gaz ammoniac, se présente en aiguilles ou en belles lames cristallines blanches, très volatiles, d'une saveur à la fois piquante et sulfureuse; il est considéré comme un violent poison.

Exposé au contact de l'air, il absorbe l'oxygène, se colore en jaune en se changeant en sulfhydrate sulfuré d'ammoniaque (polysulfure d'ammonium), puis successivement en hyposulfite, en sulfite et en sulfate d'ammoniaque.

Sa dissolution aqueuse est incolore et sert comme réactif; on la prépare ordinairement en divisant une certaine quantité d'ammoniaque en deux parties égales, en faisant passer dans l'une de ces parties de l'acide sulfhydrique jusqu'à refus et en y ajoutant ensuite l'autre partie qui a été mise en réserve: $AzH^3,2HS$ mêlé avec AzH^3 donne en effet $2(AzH^3,HS)$.

On peut préparer le sulfhydrate d'ammoniaque par double décomposition, en traitant le carbonate d'ammoniaque par une dissolution froide et concentrée de monosulfure de barium.

SULFHYDRATES SULFURÉS D'AMMONIAQUE.

Le sulfhydrate d'ammoniaque se combine, soit directement soit indirectement, à plusieurs équivalents de soufre, pour former : 1° un sulfhydrate d'ammoniaque monosulfuré AzH^3,HS,S , ou bisulfure d'ammonium AzH^4,S^2 ; 2° un sulfhydrate trisulfuré AzH^3,HS,S^3 ou quadrisulfure d'ammonium AzH^4,S^4 ; 3° un sulfhydrate quadrisulfuré AzH^3,HS,S^4 ou pentasulfure d'ammonium AzH^4,S^5 ; 4° un sulfhydrate sexsulfuré AzH^3,HS,S^6 ou heptasulfure d'ammonium AzH^4,S^7 .

SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE MONOSULFURÉ. AzH^3,HS,S .

Ce composé est connu à l'état anhydre et à l'état d'hydrate. On l'obtient anhydre, sous forme de cristaux jaunes volumineux, en faisant passer simultanément des vapeurs de soufre et de sel ammoniac dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, et communiquant avec une allonge et un récipient qu'on entoure d'un mélange réfrigérant formé de sel et de glace. Les vapeurs se condensent dans ce récipient.

Propriétés.

Le sulfhydrate d'ammoniaque monosulfuré est très déliquescent, et se convertit, sous l'influence de l'humidité, en un liquide d'un jaune foncé. Les acides même les plus faibles le décomposent, en précipitent le soufre, et en dégagent l'hydrogène sulfuré.

Ce composé peut être obtenu hydraté, en exposant à l'air le corps anhydre, ou mieux en distillant un mélange de 1 p. de sel ammoniac, 1 p. de chaux et une demi-partie de soufre.

Le liquide jaune, oléagineux, très volatil, qui résulte de cette dernière réaction est connu depuis longtemps sous le nom de *liqueur fumante de Boyle*. On ne doit pas le considérer comme du sulfhydrate monosulfuré d'ammoniaque hydraté pur; il est mêlé ordinairement d'autres composés plus sulfurés.

La liqueur fumante de Boyle est fétide; elle répand à l'air des fumées blanches qui sont principalement formées d'hyposulfite d'ammoniaque.

SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE TRISULFURÉ. AzH^3,HS,S^3 .

Ce corps a été découvert par M. Fritzsche, qui l'a obtenu en faisant passer alternativement de l'ammoniaque et de l'acide sulfhydrique dans l'eau-mère du sulfhydrate d'ammoniaque quadrisulfuré; il cristallise en gros cristaux translucides qui sont solubles dans l'alcool.

SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE QUADRISULFURÉ. AzH^3,HS,S^4 .

Ce composé, dont on doit la découverte à M. Fritzsche, se prépare en mettant du soufre dans une dissolution aqueuse et concentrée de sulfhy-

drate ou de bisulfhydrate d'ammoniaque, et en faisant arriver successivement dans cette dissolution un courant de gaz ammoniac et d'acide sulfhydrique. Ces deux gaz ont pour objet de concentrer la liqueur en augmentant la proportion de sulfhydrate d'ammoniaque, et de permettre ainsi à une grande quantité de soufre d'entrer en combinaison. Au bout d'un certain temps, la liqueur se prend en un magma cristallin ; on dissout ce corps dans l'eau chaude, et par le refroidissement de la liqueur il se dépose de beaux prismes à quatre pans d'une couleur jaune, qui constituent le composé AzH^3, HS, S^4 .

Ce corps se dissout dans l'eau sans s'altérer, lorsque la dissolution est faite à l'abri de l'air et de l'acide carbonique. Il présente les réactions générales des polysulfures, et s'altère à l'air avec la même rapidité que le sulfhydrate d'ammoniaque monosulfuré.

SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE SEXTISULFURÉ. AzH^3, HS, S^6 .

Ce composé se forme d'après M. Fritzsche par la décomposition spontanée du sulfhydrate d'ammoniaque quadri-sulfuré : $2(AzH^3, HS, S^4) = AzH^3, HS, S^6 + AzH^3 + HS + 2S$.

Comme cette décomposition est fort lente, on prépare plus facilement le sulfhydrate d'ammoniaque sexti-sulfuré en dissolvant le sulfhydrate d'ammoniaque quadri-sulfuré dans son eau-mère, et laissant refroidir la liqueur chaude sous une cloche fermée. Il se dépose bientôt des cristaux de couleur rubis.

Le sulfhydrate d'ammoniaque sexti-sulfuré possède presque toutes les propriétés du sulfhydrate d'ammoniaque quadrisulfuré. Il est moins soluble dans l'eau que ce dernier corps, et moins facilement altérable à l'air, surtout quand on le conserve à l'abri des rayons directs de la lumière.

SULFOSELS AMMONIACAUX.

Le sulfhydrate d'ammoniaque (sulfure d'ammonium) s'unit au sulfure de carbone, aux sulfures d'arsenic, aux sulfures de tungstène, de molybdène et de tellure, etc., pour former des *sulfosels ammoniacaux*.

AZOTATE D'AMMONIAQUE. AzH_3, HO, AzO^5 .

Ce sel, connu autrefois sous le nom de *nitre inflammable*, cristallise en aiguilles longues et flexibles, qui s'accolent ordinairement et forment des cannelures. Si la cristallisation se fait avec lenteur, on obtient de beaux prismes hexagonaux, semblables à ceux du nitre et qui sont d'une transparence parfaite.

L'azotate d'ammoniaque a une saveur aigre et piquante ; il est lé-

gèrement déliquescent, soluble dans deux parties d'eau froide et dans son propre poids d'eau bouillante. Ce sel est un de ceux qui produisent le plus de froid en se dissolvant dans l'eau : M. Gay-Lussac a même reconnu que sa dissolution aqueuse concentrée, mêlée avec de l'eau, produit encore un abaissement de température.

L'azotate d'ammoniaque est toujours anhydre, quelle que soit la température à laquelle on l'ait fait cristalliser. Il entre en fusion vers 200°, et si dans cet état on le laisse refroidir, il se prend en une masse opaque.

Entre 240 et 250°, il se décompose en eau et en protoxide d'azote : $AzH^3, HO, AzO^5 = 4HO + 2AzO$. Quand ce sel est pur et qu'on le chauffe avec beaucoup de précaution, il ne donne que de l'eau et du protoxide d'azote; mais si la décomposition est faite avec rapidité, et qu'on porte le sel à une température trop élevée, le vase distillatoire se remplit d'une fumée blanche, et le protoxide d'azote qui se dégage est mêlé d'ammoniaque, de bi-oxide d'azote, et, suivant quelques chimistes, d'azote libre et d'acide hypo-azotique.

En présence de la mousse de platine, l'azotate d'ammoniaque se décompose vers 160°, selon MM. Millon et Reiset, en azote et en acide azotique.

Cette décomposition est représentée par l'équation suivante : $5(AzH^3, HO, AzO)^5 = 2(AzO^5, HO) + 8HO + 8Az$.

Projeté dans un creuset rouge, l'azotate d'ammoniaque s'enflamme subitement en produisant un léger sifflement et une lueur jaunâtre; l'inflammation est due à la combinaison rapide de l'oxigène de l'acide azotique avec l'hydrogène de l'ammoniaque. Ce sel fait brûler avec une grande énergie la plupart des matières organiques et le charbon même. Traité par l'acide sulfurique en excès et très concentré, il se transforme, comme par la chaleur, en eau qui est absorbée par l'acide et en protoxide d'azote qui se dégage. (Pélouze).

Préparation.

On prépare l'azotate d'ammoniaque en versant un léger excès d'ammoniaque liquide dans l'acide azotique; on concentre la dissolution et on l'abandonne à un refroidissement lent.

L'azotate d'ammoniaque prend naissance quand on soumet à l'action de la chaleur ou de l'électricité un mélange d'azote et d'oxigène avec un excès d'hydrogène, et lorsqu'on fait passer de l'acide sulfhydrique dans une solution d'acide azotique libre. L'azotate d'ammoniaque se forme encore lorsqu'on met l'acide azotique en contact avec certains métaux et surtout avec l'étain.

AZOTATES AMMONIACAUX DOUBLES.

L'azotate d'ammoniaque forme un grand nombre de sels doubles en s'unissant à d'autres azotates. Il se combine aussi avec des oxides métalliques ammoniacaux.

Les principaux azotates ammoniacaux doubles sont ceux de cobalt, de nickel, d'étain et de mercure.

AZOTITE D'AMMONIAQUE. AzH^3,HO,AzO^3 .

Ce sel cristallise en aiguilles confuses, très solubles dans l'eau. La chaleur le décompose en eau et en azote ($AzH^3,HO,AzO^3 = 4HO + 2Az$). L'acide sulfurique concentré opère aussi sa décomposition et dégage de l'azote.

La dissolution d'azotite d'ammoniaque peut être évaporée à la température ordinaire sans que ce sel éprouve aucune altération ; mais elle laisse dégager de l'azote quand on la fait bouillir.

On obtient l'azotite d'ammoniaque par double décomposition en traitant du sulfate d'ammoniaque par de l'azotite de plomb. On prépare encore l'azotite d'ammoniaque en dissolvant de l'acide hypo-azotique dans de l'ammoniaque ; il se forme ainsi un mélange d'azotate et d'azotite.

SULFATE NEUTRE D'AMMONIAQUE. AzH^3,HO,SO^3 .

On rencontre le sulfate d'ammoniaque en petite quantité dans l'acide borique naturel et dans quelques schistes alumineux.

Ce sel est incolore, amer, très piquant, soluble dans son poids d'eau bouillante et seulement dans deux fois son poids d'eau à 15°. Il cristallise avec facilité et affecte les mêmes formes que le sulfate de potasse avec lequel il est isomorphe.

Il forme un grand nombre de sels doubles isomorphes avec les sels de potasse correspondants : dans ces sels, un équivalent d'ammoniaque et un équivalent d'eau, ou bien un équivalent d'oxide d'ammonium AzH^4O remplace à la manière ordinaire un équivalent de potasse.

Le sulfate d'ammoniaque fond à 140°, et résiste à toute décomposition jusqu'à 180° ; au-delà de ce terme, il abandonne de l'ammoniaque, et se transforme en bisulfate ; ce dernier sel se détruit à son tour, et produit de l'azote, de l'eau, et du sulfite acide d'ammoniaque qui se sublime.

Le sulfate d'ammoniaque produit un grand nombre de sels doubles dont les plus importants sont indiqués dans le tableau suivant :

Sulfate d'ammoniaque et d'alumine . .	$(\text{AzH}^3, \text{HO}, \text{SO}^3), (\text{Al}^2\text{O}^3, (\text{SO}^3)^3), 24\text{HO}$;
— et de sesqui-oxide	
— de fer.	$(\text{AzH}^3, \text{HO}, \text{SO}^3), (\text{Fe}^2\text{O}^3, (\text{SO}^3)^3), 24\text{HO}$;
— et de sesqui-oxide	
— de manganèse. . .	$(\text{AzH}^3, \text{HO}, \text{SO}^3), (\text{Mn}^2\text{O}^3, (\text{SO}^3)^3), 24\text{HO}$;
— et de magnésie . .	$(\text{AzH}^3, \text{HO}, \text{SO}^3), (\text{MgO}, \text{SO}^3), 7\text{HO}$;
— et de protoxide de	
— manganèse . . .	$(\text{AzH}^3, \text{HO}, \text{SO}^3), (\text{MnO}, \text{SO}^3), 7\text{HO}$;
— et de zinc	$(\text{AzH}^3, \text{HO}, \text{SO}^3), (\text{ZnO}, \text{SO}^3), 7\text{HO}$;
— et de protoxide de	
— fer	$(\text{AzH}^3, \text{HO}, \text{SO}^3), (\text{FeO}, \text{SO}^3), 7\text{HO}$;
— et de nickel	$(\text{AzH}^3, \text{HO}, \text{SO}^3), (\text{NiO}, \text{SO}^3), 7\text{HO}$;
— et de cuivre. . . .	$(\text{AzH}^3, \text{HO}, \text{SO}^3), (\text{CuO}, \text{SO}^3), 7\text{HO}$.

Le sulfate d'ammoniaque s'unit aussi avec un grand nombre d'oxides ammoniacaux.

Préparation et usages.

On obtient dans les laboratoires le sulfate d'ammoniaque en versant un excès d'ammoniaque dans l'acide sulfurique faible, et en évaporant la liqueur.

On prépare le sulfate d'ammoniaque dans les arts, en décomposant le sulfate de chaux ou le sulfate de fer par le carbonate d'ammoniaque impur provenant de la distillation de matières animales : le liquide brun qui se forme est évaporé à siccité : le produit de cette évaporation est légèrement grillé et repris par l'eau, qui laisse les matières étrangères, et dissout le sulfate d'ammoniaque qui se dépose ensuite par l'évaporation en cristaux incolores.

Les urines putréfiées, les eaux vannes, les eaux de condensation du gaz servent aussi à la préparation du sulfate d'ammoniaque.

Le principal usage du sulfate d'ammoniaque consiste dans la fabrication de l'alun ammoniacal. On s'en sert aussi comme engrais.

BISULFATE D'AMMONIAQUE. $\text{AzH}^3, \text{HO}, (\text{SO}^3)^2, \text{HO}$.

Ce sel est déliquescent, facilement cristallisable, soluble dans l'alcool. Lorsqu'on sature par les alcalis l'excès d'acide qu'il renferme, on obtient des sels doubles qui sont très stables et cristallisent aisément. On prépare ce sel en unissant un équivalent d'acide sulfurique à un équivalent de sulfate neutre d'ammoniaque ou à un demi-équivalent d'ammoniaque.

CARBONATES D'AMMONIAQUE.

L'acide carbonique forme, avec l'ammoniaque et l'eau, des combinaisons nombreuses qui ont été examinées avec soin par M. H. Rose.

Avant les expériences de cet habile chimiste, on croyait qu'il n'exis-

taut que trois carbonates d'ammoniaque, correspondant par leur composition aux trois carbonates de potasse ou de soude.

M. Rose a démontré que le carbonate neutre d'ammoniaque ainsi que le carbonate d'ammoniaque anhydre AzH,CO^2 s'unissent en un grand nombre de proportions avec le bicarbonate d'ammoniaque; il paraît même que ces composés peuvent se combiner avec un quadri-carbonate d'ammoniaque.

CARBONATE NEUTRE D'AMMONIAQUE. AzH^3,HO,CO^2 .

Le carbonate neutre d'ammoniaque n'est pas connu jusqu'à présent à l'état de liberté, mais il peut être obtenu en dissolution dans l'eau et dans l'alcool, et principalement en combinaison avec le bicarbonate d'ammoniaque.

Cependant, d'après M. Humfeld, une dissolution alcoolique de sesquicarbonate d'ammoniaque, soumise à l'ébullition, donnerait par le refroidissement du carbonate neutre d'ammoniaque hydraté qui serait presque pur.

CARBONATE D'AMMONIAQUE ANHYDRE. AzH^3,CO^2 .

Le gaz ammoniac et l'acide carbonique gazeux s'unissent avec lenteur, et produisent une poudre blanche, cristalline, formée de deux volumes d'ammoniaque et d'un volume d'acide carbonique. Ce corps a donc pour composition AzH^3,CO^2 . On voit qu'il diffère du carbonate neutre d'ammoniaque par un équivalent d'eau; il appartient sans doute à la classe des amides.

Lorsqu'on le met en contact avec l'eau, il se dissout et se transforme en un mélange d'ammoniaque libre et de bicarbonate d'ammoniaque.

Son odeur est ammoniacale: lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il se sublime sans altération. D'après M. H. Rose et M. Bineau, un volume de ce composé est formé de $1/3$ de volume d'acide carbonique et de $2/3$ de volume de gaz ammoniac; sa densité est de 0,902; quelques chimistes considèrent le composé AzH,CO^2 comme une combinaison de carbonamide AzH^2CO avec du carbonate neutre et hydraté d'ammoniaque. En effet, $2(AzH^3,CO^2) = AzH^2CO, + AzH^3,HO,CO^2$.

SESQUICARBONATE D'AMMONIAQUE, CARBONATE D'AMMONIAQUE DES PHARMACIES, SEL VOLATIL D'ANGLETERRE. $(AzH^3)^2,2HO,(CO^2)^3$.

On prépare ce sel en chauffant un carbonate alcalin ou terreux, et particulièrement le carbonate de chaux, avec le sulfate ou le chlorhydrate d'ammoniaque. On fait un mélange d'une partie de carbonate de chaux et de deux parties de sel ammoniac; on l'introduit dans une cornue

de grès que l'on remplit aux trois quarts, et qu'on chauffe à une chaleur modérée : bientôt ces deux sels se décomposent réciproquement ; il se dégage de l'eau, du gaz ammoniac, et du sesquicarbonate qui se condense en croûtes blanches, cristallines, dans le col de la cornue et dans le récipient. On facilite la condensation des vapeurs en refroidissant le récipient au moyen de linges mouillés. Quand l'opération est terminée, on laisse refroidir l'appareil, on détache le sesquicarbonate du récipient et on conserve ce sel dans des flacons bouchés. Lorsqu'on s'est servi de chlorhydrate ou de sulfate d'ammoniaque impurs, on obtient un produit coloré qu'il faut soumettre à une nouvelle sublimation. Un kilogramme de sel ammoniac donne 7 à 800 gr. de sesquicarbonate d'ammoniaque.

Il est facile de se rendre compte du dégagement de l'ammoniaque dans l'opération précédente, en se rappelant que les sels employés pour la préparation du sesquicarbonate d'ammoniaque sont neutres, tandis que ce dernier sel contient un équivalent et demi d'acide carbonique pour un seul équivalent d'ammoniaque.

Le sesquicarbonate d'ammoniaque ayant pour formule : $(\text{AzH}^3)^2\text{HO}, (\text{CO}^2)^3$, peut être considéré comme une combinaison de carbonate neutre hydraté et de bicarbonate d'ammoniaque également hydraté. En effet : $(\text{AzH}^3)^2, 2\text{HO}, (\text{CO}^2)^3 = \text{AzH}^3, \text{HO}, \text{CO}^2 + \text{AzH}^3, \text{HO}, (\text{CO}^2)^2$.

L'action de l'eau sur le sesquicarbonate d'ammoniaque semble confirmer cette manière de voir. Lorsqu'on le traite, en effet, par de petites quantités d'eau froide, le carbonate neutre se dissout, tandis qu'il reste des cristaux grenus de bicarbonate d'ammoniaque. Le sesquicarbonate d'ammoniaque conservé dans des vases mal fermés perd de l'ammoniaque et du carbonate neutre d'ammoniaque et se transforme lentement en bicarbonate.

La réaction du sesquicarbonate d'ammoniaque est fortement alcaline ; sa saveur est caustique et piquante, son odeur ammoniacale, très prononcée. Il cristallise avec 5 équivalents d'eau à une température voisine de zéro ; on l'obtient sous forme de gros octaèdres transparents à base rhombe : il existe donc deux états d'hydratation du sesquicarbonate d'ammoniaque ; nous avons vu, en effet, que le sel obtenu par la voie sèche ne renferme que deux équivalents d'eau.

D'après M. H. Rose, la chaleur décompose le sesquicarbonate d'ammoniaque en acide carbonique et en deux sels ammoniacaux de composition et de volatilité différentes.

Le carbonate le moins volatil, celui qui s'est condensé le plus près du vase distillatoire, a pour composition : $(\text{AzH}^3)^4, (\text{HO})^4, (\text{CO}^2)^5$.

Le second sel, qui est plus volatil que le précédent, a pour composition : $(\text{AzH}^3)^2, \text{HO}, 2\text{CO}^2$.

On peut le considérer comme formé de carbonate d'ammoniaque hy-

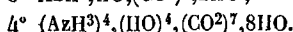
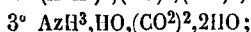
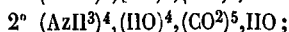
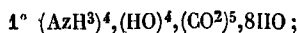
draté et de carbonate d'ammoniaque anhydre $(\text{AzH}^3)^2, \text{HO}, 2\text{CO}^2 = \text{AzH}^3, \text{HO}, \text{CO}^2 + \text{AzH}^3, \text{CO}^2$.

La décomposition du sesquicarbonate d'ammoniaque par la chaleur a lieu dès le commencement de la distillation et avant même que ce sel soit entré en fusion ; en continuant à le chauffer, il se liquéfie ; et si dans cet état on l'abandonne au refroidissement, il s'en dépose des cristaux qui sont identiques avec ceux que l'on obtient en faisant cristalliser le sesquicarbonate dans l'eau et qui contiennent 5 équivalents d'eau.

L'eau-mère, d'où l'on a séparé ces cristaux, renferme du carbonate neutre d'ammoniaque en dissolution.

M. Rose a fait connaître plusieurs autres carbonates qui se forment par des distillations successives du sel qui a pour formule : $(\text{AzH}^3)^4, 4\text{HO} (\text{CO}^2)^5$, ou bien en arrêtant la distillation et faisant cristalliser la masse saline en fusion.

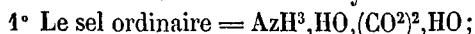
Ces sels ont pour composition :



Enfin quand on fait évaporer dans le vide une dissolution de sesquicarbonate d'ammoniaque à côté d'un vase rempli d'acide sulfurique concentré, une partie de l'ammoniaque est absorbée par cet acide, et il reste un sel qui a pour composition $(\text{AzH}^3)^1, (\text{HO})^4, (\text{CO}^2)^9, 5\text{HO}$, et qu'on peut considérer comme composé d'un équivalent de quadricarbonate $= \text{AzH}^3, \text{HO}, (\text{CO}^2)^1, 3\text{HO}$, de 2 équivalents de bicarbonate $= 2(\text{AzH}^3, \text{HO}, (\text{CO}^2)^2, \text{HO})$ et d'un équivalent de carbonate neutre $= \text{AzH}^3, \text{HO}, \text{CO}^2$.

BICARBONATE D'AMMONIAQUE.

Ce sel existe sous trois états d'hydratation :



2° Le sel formé par la distillation de $(\text{AzH}^3)^4, (\text{HO})^4, (\text{CO}^2)^5$ qui a pour composition, comme nous l'avons vu précédemment : $\text{AzH}^3, \text{HO}, (\text{CO}^2)^2, 2\text{HO} ;$

3° Enfin un troisième sel que l'on produit en dissolvant le sesquicarbonate d'ammoniaque dans de l'eau bouillante, et en fermant rapidement le vase qui contient la dissolution, pour que l'acide carbonique ne puisse se dégager ; ce composé cristallise, par le refroidissement de la liqueur, en prismes larges et transparents, dérivés d'un octaèdre à base rhombe, qui ont pour composition $(\text{AzH}^3)^2, (\text{HO})^2, (\text{CO}^2)^4, 3\text{HO}$.

Le bicarbonate d'ammoniaque ordinaire se prépare en faisant arriver de l'acide carbonique en excès dans de l'ammoniaque liquide ou dans

une dissolution concentrée de sesquicarbonate du commerce. On l'obtient encore avec facilité en lavant le sesquicarbonate d'ammoniaque, préalablement pulvérisé, avec de l'acool à 90 centièmes, qui dissout le carbonate neutre et laisse pour résidu du bicarbonate. L'eau froide donnerait le même résultat, mais elle dissoudrait une quantité considérable de bicarbonate.

Le bicarbonate d'ammoniaque est isomorphe avec le bicarbonate de potasse. Il répand à l'air une légère odeur ammoniacale, et se volatilise lentement sans perdre sa transparence. Il est soluble dans huit fois son poids d'eau froide : l'eau bouillante l'altère et en sépare de l'acide carbonique.

Usages des carbonates d'ammoniaque.

Les carbonates ammoniacaux sont employés comme réactifs dans les laboratoires ; en médecine on se sert du sel *volatil d'Angleterre* (sesquicarbonate) comme d'un excitant très énergique.

On emploie les carbonates d'ammoniaque à la fabrication des autres sels ammoniacaux.

PHOSPHATES D'AMMONIAQUE.

PHOSPHATE NEUTRE. $(AzH^3)^2, (HO)^2, HO, PhO^5$.

Le phosphate neutre d'ammoniaque est blanc, sans odeur, verdit le sirop de violette, et cristallise en prismes à quatre pans ; il se décompose sous l'influence de la chaleur, perd l'ammoniaque et la moitié de l'eau qu'il contient, et laisse un résidu d'acide métaphosphorique PhO^5, HO .

Il est soluble dans quatre parties d'eau froide et dans une quantité beaucoup moins considérable d'eau bouillante ; à la température de l'ébullition, il se transforme peu à peu en phosphate acide d'ammoniaque.

Préparation.

On prépare le phosphate neutre d'ammoniaque, comme les phosphates neutres de soude et de potasse, en versant dans une solution de phosphate acide de chaux un léger excès d'ammoniaque liquide ; le phosphate de chaux se précipite, et le phosphate neutre d'ammoniaque reste dans la dissolution ; ce sel cristallise quand on fait évaporer la liqueur ; mais la dissolution devenant acide par l'évaporation, il faut au moment de la cristallisation verser de l'ammoniaque dans la liqueur, de manière à la rendre légèrement alcaline.

BIPHOSPHATE D'AMMONIAQUE. $AzH^3, HO, (HO)^2, PhO^5$.

On prépare ce sel soit en faisant bouillir une dissolution étendue de phosphate neutre d'ammoniaque, et en la concentrant jusqu'à la faire

crystalliser, soit directement en unissant l'acide phosphorique à l'ammoniaque et en laissant la liqueur fortement acide.

Ce sel se dépose en gros cristaux transparents, inaltérables à l'air, solubles dans 5 parties d'eau froide et plus solubles dans l'eau bouillante.

SOUS-PHOSPHATE D'AMMONIAQUE. $(\text{AzH}^3)^3, 3\text{HO}, \text{PhO}^5$.

Ce sel se forme quand on fait passer un courant de gaz ammoniac dans une dissolution concentrée de phosphate neutre. Il se dépose une masse épaisse dans laquelle on distingue des petits cristaux qui ne peuvent être desséchés sans perdre de l'ammoniaque.

Usages des phosphates d'ammoniaque.

Ces sels servent à préparer l'acide métaphosphorique. Pour obtenir cet acide, il suffit de maintenir pendant quelque temps au rouge le phosphate neutre ou le biphosphate d'ammoniaque. Comme le résidu retient toujours un excès d'ammoniaque, on y ajoute un peu d'acide nitrique, et on le calcine de nouveau.

M. Gay-Lussac a proposé d'imprégner les étoffes de dissolutions de phosphates ammoniacaux pour les rendre moins combustibles. Par l'action de la chaleur le sel ammoniacal se décompose, l'acide métaphosphorique qui se produit, recouvre le tissu et le préserve du contact de l'air. Dans ce cas le tissu se carbonise, mais sans donner de flamme, et ne peut par conséquent propager l'incendie. Le borate d'ammoniaque ou tous les sels facilement fusibles rempliraient sans doute le même but.

PHOSPHATE AMMONIACO-SODIQUE. $\text{NaO}, \text{HO}, \text{AzH}^3, \text{HO}, \text{PhO}^5, 8\text{HO}^{(1)}$.

Ce sel est connu sous les noms de *sel de phosphore*, *sel fusible de l'urine*, *sel microscopique*. Il existe en quantité assez considérable dans l'urine, d'où il se dépose par l'évaporation.

Lorsqu'on chauffe ce sel jusqu'au rouge, il laisse pour résidu du métaphosphate de soude. Cette décomposition fait employer le phosphate ammoniaco-sodique comme fondant dans les essais au chalumeau.

On le prépare en faisant dissoudre dans 2 parties d'eau, 6 ou 7 p. de phosphate de soude cristallisé et une partie de sel ammoniac; la dissolution étant faite à chaud, il se dépose par le refroidissement de gros cristaux transparents; les eaux-mères contiennent du chlorure de sodium.

(1) On remarquera que ce sel double contient de l'eau sous trois formes différentes; le premier équivalent d'eau joue le rôle de base; le second équivalent d'eau est celui qui se trouve dans tout sel ammoniacal formé par un oxacide, et les huit équivalents d'eau qui se trouvent placés après l'acide phosphorique représentent de l'eau de cristallisation.

On prépare encore ce sel double en unissant directement, par la voie humide, le phosphate de soude au phosphate d'ammoniaque.

Ce sel, exposé à l'air, s'effleurit en perdant à la fois de l'eau et de l'ammoniaque.

ARSÉNIATES D'AMMONIAQUE.

Ces sels ont la même forme cristalline et la même composition que les phosphates correspondants. Ils sont sans usages, on peut les préparer en unissant directement l'acide arsenique à l'ammoniaque.

BORATES D'AMMONIAQUE.

BORATE NEUTRE. $AzH^3,HO,BoO^6,4HO,$

Ce sel n'existe pas dans la nature; on l'obtient directement en dissolvant l'acide borique dans un grand excès d'ammoniaque faible, et en faisant évaporer la liqueur. Il cristallise en octaèdres rhomboïdaux qui, d'après M. Soubeiran, renferment 4 équivalents d'eau de cristallisation, et s'effleurissent à l'air. Exposé à une chaleur rouge, il laisse dégager toute son ammoniaque et laisse un résidu d'acide borique.

Il existe un biborate et un borate sesquibasique d'ammoniaque; ces sels ont été à peine examinés. On obtient le premier en dissolvant à chaud, dans de l'ammoniaque caustique, assez d'acide borique pour que la réaction alcaline disparaisse presque complètement; par le refroidissement, il se dépose des prismes hexagonaux de biborate d'ammoniaque, qui, d'après M. L. Gmelin, contiennent 6 équivalents d'eau.

Le borate sesquibasique se prépare en saturant l'acide borique cristallisé avec du gaz ammoniac sec.

Le borate acide d'ammoniaque existe en petite quantité dans l'acide borique naturel.

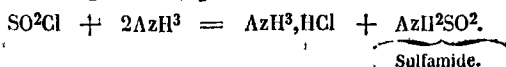
COMBINAISONS DES ACIDES ANHYDRES AVEC L'AMMONIAQUE. AMIDES.

Nous ferons connaître maintenant les principales propriétés des corps qui sont formés par la combinaison des acides anhydres avec l'ammoniaque, et de ceux qui sont représentés dans leur composition par des sels ammoniacaux moins de l'eau.

SULFAMIDE. $AzH^2SO^2.$

L'acide chlorosulfurique SO^2Cl , convenablement refroidi, et mis en contact avec le gaz ammoniac sec, produit une poudre blanche, amorphe, qui est un mélange de sel ammoniac et de sulfamide (AzH^2SO^2) dont on doit la découverte à M. Regnault.

Cette réaction est représentée par l'équation suivante :



Le sel ammoniac et la sulfamide étant à peu près également solubles dans l'eau et l'alcool, on ne peut séparer qu'incomplètement ces substances l'une de l'autre.

La sulfamide est très avide d'eau, et se liquéfie avec rapidité au contact de l'air humide. Elle ne trouble pas les sels de barite et de platine, et se conserve sans altération, en présence de l'acide hydrochlorique et du chlorure de barium. Toutefois, à la température de l'ébullition, surtout sous l'influence des acides énergiques, la sulfamide se change lentement en sulfate d'ammoniaque ordinaire ($AzH^2,SO^2 + 2HO = AzH^3,HO,SO^3$). Les alcalis transforment aussi la sulfamide en sulfate d'ammoniaque, qu'ils décomposent ensuite en dégageant de l'ammoniaque.

SULFATE D'AMMONIAQUE ANHYDRE. (PARASULFATAMMON
ET SULFATAMMON.) AzH^3,SO^3 .

Lorsqu'on fait arriver un courant de gaz ammoniac sec dans un flacon contenant de l'acide sulfurique anhydre, en ayant le soin de refroidir le mélange, on peut former deux composés isomériques, découverts par M. H. Rose, qui les a nommés *parasulfatammon* et *sulfatammon*.

Le parasulfatammon s'obtient en saturant incomplètement de gaz ammoniac l'acide sulfurique anhydre. Il se forme une masse gommeuse, dure, très acide, qu'on dissout lentement dans l'eau, ou plutôt qu'on laisse s'humecter dans une atmosphère humide, afin d'éviter une élévation de température qui produirait du sulfate d'ammoniaque; la liqueur est traitée par du carbonate de barite, qui sature l'excès d'acide, et est soumise ensuite à l'évaporation; il se dépose alors des cristaux volumineux et transparents, dont la forme dérive d'un octaèdre carré, et qui ont pour formule: AzH^3,SO^3 .

Le parasulfatammon est insoluble dans l'alcool; sa dissolution aqueuse est amère, elle ne précipite pas les sels de barite, et ne se transforme en sulfate d'ammoniaque que par une ébullition prolongée: l'acide tartrique n'y forme de précipité de tartrate d'ammoniaque qu'après un temps assez long.

Le sulfatammon se prépare en faisant passer un grand excès d'ammoniaque dans le flacon qui contient l'acide sulfurique anhydre; il est isomérique avec le parasulfatammon, sa formule est AzH^3,SO^3 ; mais il diffère du parasulfatammon par plusieurs caractères: il se présente en petites masses blanches, qui ne paraissent pas cristallines; sa dissolution précipite presque immédiatement le chlorure de barium; l'acide tartrique le décompose rapidement en tartrate d'ammoniaque et en acide sulfurique.

Du reste, les alcalis fixes transforment le sulfatammon et le parasulfa-

tammon en sulfate d'ammoniaque, qui se décompose ensuite sous l'influence d'un excès d'alcali.

SULFATE D'AMMONIAQUE ACIDE ET ANHYDRE. $(\text{AzH}^3)^3,4\text{SO}^3$.

Cette substance, découverte par M. H. Rose, a été obtenue pure et cristallisée par M. Jacquelain, qui en a fait connaître la composition. On la prépare en faisant arriver des vapeurs d'acide sulfurique dans de l'ammoniaque maintenue toujours en excès et faisant fondre le produit de cette réaction dans un courant d'ammoniaque. La masse, dissoute dans l'eau, laisse déposer par l'évaporation de beaux cristaux incolores et transparents de sulfate d'ammoniaque acide et anhydre.

Le composé $(\text{AzH}^3)^3,4\text{SO}^3$ présente quelques unes des propriétés du sulfate neutre anhydre d'ammoniaque, mais il se transforme plus difficilement en sulfate d'ammoniaque ordinaire; sa réaction est acide. D'après M. Jacquelain, le chlorure de barium ne trouble pas à froid, même après un mois de contact, une dissolution de sulfate acide et anhydre d'ammoniaque. Toutefois l'intervention du chlore ou de l'acide chlorhydrique, ou bien une ébullition prolongée, le transforment en sulfate acide d'ammoniaque. Il produit avec l'eau de barite ou une dissolution de chlorure de barium ammoniacal, un composé cristallin qui a pour formule: $(\text{AzH}^3),(\text{BaO})^2,3\text{SO}^3$.

SULFITES D'AMMONIAQUE ANHYDRES. $\text{AzH}^3,\text{SO}^2 - \text{AzH}^3,(\text{SO}^2)^2$.

On obtient le sulfite d'ammoniaque anhydre et neutre, AzH^3,SO^2 , en combinant de l'acide sulfureux sec à un excès de gaz ammoniac également desséché. Ces deux gaz s'unissent dans le rapport de un volume d'acide sulfureux contre deux volumes d'ammoniaque. Il se forme une masse amorphe, jaune, déliquescence, qui se décompose peu à peu dans l'eau.

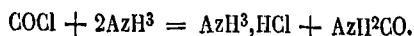
Les propriétés du sulfite d'ammoniaque anhydre ont été peu examinées.

Lorsqu'on fait rendre dans un ballon bien sec du gaz ammoniac et de l'acide sulfureux en excès, les deux gaz se combinent à volumes égaux pour former du bisulfite d'ammoniaque anhydre, qui a pour formule: $\text{AzH}^3,2\text{SO}^2$. Ce dernier corps se décompose dans l'eau en sulfate d'ammoniaque en trithionate d'ammoniaque: $2(\text{AzH}^3,2\text{SO}^2) + 2\text{HO} = \text{AzH}^3,\text{HO},\text{SO}^3 + \text{AzH}^3,\text{HO},\text{S}^3\text{O}^5$.

CARBAMIDE. AzH^2CO .

Cette substance a été découverte par M. Regnault en faisant arriver du gaz ammoniac sec et en excès dans des flacons pleins de gaz chloroxycarbo-

nique. Le produit de cette réaction est un mélange de sel ammoniac et de *carbamide* :



La séparation de ces deux corps présente des difficultés qui n'ont pas été surmontées jusqu'à présent ; mais le sel ammoniac n'empêche pas l'étude des principales propriétés de la carbamide.

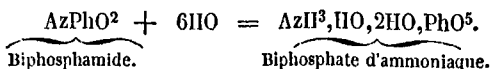
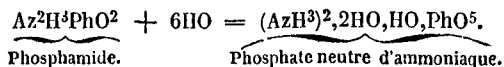
La carbamide est soluble dans l'eau et dans l'alcool faible, insoluble dans l'éther ; elle ne trouble pas les eaux de chaux et de barite. Sa dissolution, versée dans le chlorure de barium, ne le précipite que lentement. Les acides étendus ne produisent pas d'effervescence dans leur contact avec la carbamide dissoute dans l'eau, ce qui semble prouver que l'acide carbonique n'existe pas tout formé dans cette dissolution. Les acides concentrés décomposent au contraire la carbamide avec effervescence, en déterminant l'intervention des éléments de l'eau qui changent la carbamide en carbonate d'ammoniaque.

La carbamide est isomère avec l'urée, dont elle diffère par plusieurs propriétés essentielles : elle ne forme pas de précipité avec l'acide azotique, tandis que l'urée forme dans l'acide azotique un précipité blanc cristallin d'azotate d'urée ; l'équivalent de la carbamide paraît être représenté par AzH^2CO , tandis que l'équivalent de l'urée correspond à la formule : $\text{Az}^2\text{H}^4\text{C}^2\text{O}^2$.

PHOSPHAMIDE. $\text{Az}^2\text{H}^3\text{PhO}^2$. — BIPHOSPHAMIDE. AzPhO^2 .

Il existe plusieurs composés ammoniacaux, qui peuvent être représentés dans leur composition par de l'acide phosphorique et de l'ammoniaque moins de l'eau, et qui régénèrent des sels ammoniacaux sous les influences qui déterminent leur hydratation.

Ainsi M. Gerhardt a signalé l'existence de deux composés qu'il a nommés phosphamide et biphosphamide, qui seraient représentés dans leur composition par des phosphates d'ammoniaque moins de l'eau.



La phosphamide, la biphosphamide, ainsi que le phospham qui a été décrit précédemment (t. I, page 252), appartiennent à la même classe de composés ; ils se forment par la réaction de l'ammoniaque sur les chlorures de phosphore en présence de l'eau, et se transforment en phosphates d'ammoniaque sous l'influence des acides ou des alcalis concentrés.

ACTION DE L'AMMONIAQUE SUR LES SELS.

Un grand nombre de sels peuvent se combiner avec l'ammoniaque. Nous donnerons à ces composés le nom de *sels ammoniés*, pour les distinguer des sels ammoniacaux dans lesquels l'ammoniaque est unie aux acides à la manière des autres bases.

Lorsqu'on fait arriver du gaz ammoniac sur des sels métalliques anhydres, on constate souvent une absorption considérable de ce gaz.

Les sels ammoniés sont en général décomposés par l'eau ; l'ammoniaque se sépare, agit alors sur le sel comme corps basique et en précipite la base métallique.

Quand un sel ammonié est soumis à l'action de la chaleur, le métal qu'il contient est ordinairement réduit ou ramené à un degré inférieur de chloruration ou d'oxydation. C'est ainsi que le chlorure de nickel ammonié $\text{NiCl}, 3\text{AzH}^3$ est décomposé par la chaleur et donne de l'ammoniaque, du sel ammoniac et un résidu de nickel métallique ; et de même le chlorure de cuivre ammonié $\text{CuCl}, 3\text{AzH}^3$ produit, quand on le chauffe, du protochlorure de cuivre. Le sulfate de cuivre ammonié donne, par la calcination, de l'ammoniaque, de l'eau, du sulfite d'ammoniaque, et un mélange de protoxyde de cuivre et de cuivre métallique.

Nous n'examinerons pas ici les propriétés des sels ammoniés. Cette étude sera faite en traitant des sels en particulier. Nous dirons seulement que, dans certains cas, l'ammoniaque, en se combinant aux sels métalliques, semble jouer en quelque sorte le rôle d'eau de cristallisation, et que, dans d'autres, elle paraît s'unir à la base du sel, et constituer alors une sorte de base double contenant à la fois les éléments de la base métallique et ceux de l'ammoniaque ; les sels de mercure et de platine offriront des exemples intéressants de ces sortes de combinaisons.

COMBINAISONS DE L'AMMONIAQUE AVEC QUELQUES COMPOSÉS BINAIRES.

On a vu que l'ammoniaque pouvait se combiner avec les sels pour former des corps que nous avons appelés sels ammoniés ; il nous reste à parler des corps qui sont formés par la combinaison de l'ammoniaque avec quelques composés métalloïdiques binaires.

PROTOCHLORURE DE SOUFRE AMMONIACAL. $(\text{AzH}^3)^2, \text{S}^2\text{Cl}$.

Ce corps s'obtient en saturant le protochlorure de soufre S^2Cl , de gaz ammoniac bien sec ; la combinaison se fait avec dégagement de chaleur.

Le protochlorure de soufre ammoniacal est jaune, il est décomposé

par l'eau et donne du soufre, du sel ammoniac et de l'hyposulfite d'ammoniaque.

Il se dissout dans l'alcool anhydre sans se décomposer.

Lorsqu'on verse du protochlorure de soufre dans une dissolution d'ammoniaque étendue et froide, on obtient, d'après M. Soubeiran, un composé rougeâtre qui aurait pour composition $(\text{AzH}^3, \text{SCl})_3, (\text{AzH}^3, \text{AzS}^3)$. Ce corps est peu stable, et se décompose rapidement en ammoniaque, en chlorhydrate et en hyposulfite d'ammoniaque.

PERCHLORURE DE SOUFRE AMMONIACAL. AzH^3, SCL .

Ce corps a été découvert par M. H. Rose; on l'obtient en faisant arriver un courant de gaz ammoniac sec dans le perchlorure de soufre préalablement refroidi; il est d'un jaune rougeâtre; il rougit le tournesol; l'eau le dissout et le décompose ensuite rapidement; il est soluble dans l'alcool et l'éther sans décomposition.

D'après M. Soubeiran, lorsqu'on chauffe le perchlorure de soufre ammoniacal, il se forme trois équivalents de chlorhydrate d'ammoniaque, et un nouveau composé qui peut être représenté par AzS^3, SCL .

Lorsqu'on soumet le perchlorure de soufre ammoniacal à l'action d'un grand excès de gaz ammoniacal sec, il se forme un corps $(\text{AzH}^3)^2, \text{SCL}$ qui produit sous l'influence de la chaleur, ou par l'action de l'eau, du sulfure d'azote AzS^3 .

PERCHLORURE DE PHOSPHORE AMMONIACAL. $(\text{AzH}^3)^5, \text{PhCl}^5$.

M. Rose a découvert ce corps en soumettant le perchlorure de phosphore à l'action du gaz ammoniac sec: il est blanc, pulvérulent, décomposable par l'eau (*V. Azoture de phosphore*).

PROTOCHLORURE DE PHOSPHORE AMMONIACAL. $(\text{AzH}^3)^5, \text{PhCl}^3$.

Ce composé se prépare en faisant arriver en excès du gaz ammoniac dans le protochlorure de phosphore: comme dans la réaction de ces deux corps l'un sur l'autre il se produit une élévation de température considérable, on doit refroidir continuellement le vase qui contient le protochlorure de phosphore.

Ce corps est décomposé par l'eau bouillante en ammoniaque, en chlorhydrate, phosphate et phosphite d'ammoniaque. Lorsqu'on le chauffe dans une atmosphère d'acide carbonique, il se décompose, dégage de l'hydrogène, des vapeurs de sel ammoniac et de phosphore, et laisse pour résidu un corps blanc, pulvérulent, fixe, qui est l'azoture de phosphore.

Les autres composés binaires métalloïdiques se combinent aussi avec

le gaz ammoniac, et forment des corps dont nous nous contenterons de donner ici les formules :

Bromure de phosphore ammoniacal	$(\text{AzH}^3)^5, \text{PhBr}^3$;	
Chlorure de silicium ammoniacal	$(\text{AzH}^3)^4, \text{SiCl}^3$;	
Chlorure d'arsenic ammoniacal	$(\text{AzH}^3)^2, \text{AsCl}^3$;	
Fluorure de silicium ammoniacal	$(\text{AzH}^3)^3, 2\text{SiF}^3$;	
Chlorure de cyanogène ammoniacal	$\left. \begin{array}{l} (\text{AzH}^3)^2, \text{CyCl} \\ \text{AzH}^3, \text{CyCl} \end{array} \right\}$	M. Bineau.
Bromure de cyanogène ammoniacal	$\left. \begin{array}{l} (\text{AzH}^3)^2, \text{CyBr} \\ (\text{AzH}^3)^6, \text{CyBr} \end{array} \right\}$	M. Bineau.
Iodure de cyanogène ammoniacal	$\left. \begin{array}{l} (\text{AzH}^3)^3, \text{CyI} \\ \text{AzH}^3, \text{CyI} \end{array} \right\}$	

LITHIUM.

Vers l'année 1817, M. Arfwedson fit la découverte d'un nouvel oxide alcalin, existant dans quelques minéraux très rares, provenant des mines de fer d'Utoë, tels que la pétalite, le spodumen, la tourmaline apyre; il lui donna le nom de *Lithine*. Davy soumit ensuite la lithine à l'action de la pile, et isola le lithium.

Les propriétés du lithium sont peu connus; on sait seulement que ce métal présente une grande analogie avec le sodium.

OXIDE DE LITHIUM, LITHINE. LiO, HO .

Cette base n'est connue qu'à l'état d'hydrate; sa saveur est caustique; sa réaction est très alcaline; elle n'est pas très soluble dans l'eau, et n'attire pas l'humidité de l'air. La lithine attaque facilement le platine; lorsqu'on la chauffe sur une plaque de ce métal, elle lui communique une teinte brune très foncée, et détermine son oxidation.

Le lithium forme avec le soufre un sulfure soluble dans l'eau et dans l'alcool, qui présente une certaine analogie avec le monosulfure de potassium; quand ce sulfure est très divisé, il est pyrophorique.

Caractères des sels de lithine.

Potasse, soude, ammoniacque. — Ne forment pas de précipité dans les sels de lithine.

Carbonate de soude. — Forme au bout d'un certain temps un précipité de carbonate de lithine peu soluble.

Acide phosphorique. — Forme un précipité blanc peu soluble.

Acide tartrique. — Ne forme pas de précipité.

Acide hydrofluosilicique. — Forme un précipité blanc.

Sulfate d'alumine. — Pas de précipité.

Chlorure de platine. — Précipité peu abondant.

Acide carbazotique. — Précipité jaune.

Acide perchlorique. — Pas de précipité.

Les sels de lithine, chauffés au chalumeau, donnent à la flamme extérieure une belle teinte rouge caractéristique. Les sels de lithine colorent en rouge la flamme de l'alcool et sont en général plus fusibles que les sels de potasse et de soude correspondants.

Le chlorure de lithium est blanc, très déliquescent; il cristallise en cubes contenant 4 équivalents d'eau.

L'azotate de lithine est cristallisable et déliquescent.

Le sulfate de lithine cristallise facilement en prismes plats, inaltérables à l'air. Il forme avec le sulfate de soude un sel double : $(\text{NaO}, \text{SO}^3), (\text{LiO}, \text{SO}^3), 6\text{HO}$.

Le carbonate de lithine est très peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, indécomposable par la chaleur; il existe dans un certain nombre d'eaux minérales, telles que celles de Carlsbad, Franzensbad, etc.

Le phosphate de lithine est à peine soluble dans l'eau.

Préparation des sels de lithine.

Le minerai de lithine le plus abondant se rencontre à Rabenstein, en Bavière, il est formé de :

Acide phosphorique.	42,64
Oxide de fer.	49,16
Oxide de manganèse.	4,75
Lithine.	3,45
	100,00

Pour extraire la lithine de ce minerai, on le réduit en poudre très fine, et on le fait bouillir avec l'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'il soit dissous; on ajoute à la dissolution une petite quantité d'acide azotique pour suroxyder le fer, on étend la liqueur avec de l'eau, et on y ajoute un excès d'ammoniaque qui précipite l'acide phosphorique et le sesquioxide de fer à l'état de phosphate insoluble. On fait ensuite passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la dissolution ammoniacale pour en séparer le manganèse, on la filtre, on l'évapore à siccité, on calcine le résidu pour volatiliser les sels ammoniacaux, et on dissout le chlorure de lithium dans l'alcool.

M. Delesse a signalé récemment la présence d'une proportion notable de lithine dans la roche des Vosges, que M. Voltz a désignée sous le nom de *Minette*.

BARIUM.

Le barium fut découvert en 1807 par Davy en décomposant la barite (oxide de barium) par la pile.

Davy isola ce métal en faisant une petite capsule avec de la barite hydratée, et plaçant dans l'intérieur un globule de mercure ; cette capsule fut mise sur une lame métallique en communication avec le pôle positif d'une pile ; le pôle négatif venait se rendre dans le mercure. Il se produisit ainsi un amalgame de barium et de mercure qui, pour être préservé de l'oxidation, fut recouvert immédiatement d'huile de naphte. Cet amalgame, soumis à la distillation dans une cornue de verre, laissa un résidu de barium. La décomposition de la barite par la pile est beaucoup plus difficile que celle de la potasse ou de la soude.

Jusqu'à présent le barium n'a pu être isolé que par l'électricité.

Le barium est d'un blanc d'argent ; il fond au-dessous de la chaleur rouge, et ne se volatilise pas à la température qui est voisine du point de fusion du verre.

Lorsqu'on l'expose à l'air, il absorbe l'oxygène et se ternit : il décompose l'eau avec rapidité, dégage de l'hydrogène et produit de la barite.

PROTOXIDE DE BARIUM (BARITE). BaO.

La barite est poreuse, infusible au feu de forge, mais fusible au chalumeau à gaz hydrogène et oxygène ; d'un blanc grisâtre, d'une extrême causticité ; elle verdit le sirop de violettes. Elle est indécomposable par la chaleur ; sa saveur est âcre ; elle est vénéneuse.

Quand on l'expose à l'air, elle attire à la fois l'humidité et l'acide carbonique, et se réduit en poussière.

La barite anhydre jouit d'une grande affinité pour l'eau. Lorsqu'on jette, en effet, quelques gouttes d'eau sur un morceau de barite, la chaleur produite par la combinaison chimique volatilise une partie de l'eau et peut même quelquefois rendre la barite incandescente. La barite est soluble dans l'eau ; à la température ordinaire, ce liquide dissout la vingtième partie de son poids de barite, et la dixième partie à la température de 100°. Lorsqu'on fait dissoudre de la barite dans l'eau bouillante et qu'on laisse refroidir la dissolution, l'hydrate de barite cristallise en prismes hexagones terminés par des pyramides à quatre faces. Cet hydrate a pour formule BaO,10HO. Lorsqu'on le chauffe, il entre en fusion, se décompose en perdant 9 équivalents d'eau, et se transforme en un nouvel hydrate BaO,HO, inaltérable aux températures les plus élevées.

Le chlore décompose la barite de la même manière que la potasse et la soude, chasse l'oxygène et produit du chlorure de barium.

Le soufre réagit sur la barite sous l'influence de la chaleur, forme, suivant la température, du sulfate ou de l'hyposulfite de barite et du trisulfure de barium de couleur verte.

La barite, chauffée au rouge dans la vapeur de phosphore, se change en phosphate de barite, et en phosphure de barium.

L'acide sulfurique monohydraté, versé sur la barite caustique, se combine avec cette base et la porte à l'incandescence. Sous l'influence de l'acide sulfurique, la strontiane, qui pourrait être confondue avec la barite, ne produit pas de dégagement de lumière.

La barite agit sur les matières organiques comme la potasse et la soude, et les désorganise rapidement.

Préparation.

On prépare en général la barite avec le sulfate de barite (spath pesant), qui est un sel très abondant dans la nature.

On mélange intimement huit parties de sulfate de barite réduit en poudre très fine, avec une partie de charbon également pulvérisé et avec deux parties de résine; on introduit le mélange dans un creuset de Hesse et on le calcine au rouge blanc pendant une heure environ.

Il se dégage de l'oxide de carbone, et il reste dans le creuset un mélange de charbon et de sulfure de barium. Ce résidu est traité par l'eau bouillante et soumis ensuite à l'action d'un léger excès d'acide azotique, qui transforme le sulfure de barium en azotate de barite et en acide sulfhydrique.

La dissolution évaporée et filtrée laisse déposer par le refroidissement des cristaux d'azotate de barite qu'on purifie par deux cristallisations successives des corps étrangers avec lesquels ils peuvent être mélangés; lorsque ce sel contient de l'azotate de sesqui-oxide de fer, on le traite par l'eau de barite qui précipite le fer à l'état de peroxide hydraté.

L'azotate de barite étant ainsi préparé, il ne reste plus qu'à le calciner pour en retirer de la barite; cette calcination doit être faite dans une cornue de porcelaine et non dans une cornue de terre dont la pâte contient toujours assez d'oxides métalliques pour donner à la barite une teinte brune très foncée.

L'azotate de barite commence par se fondre et se boursoufle beaucoup au moment où il se décompose; il faut toujours prendre une cornue de porcelaine très grande et élever graduellement la température; sinon, l'azotate en fusion viendrait bientôt s'engager dans le col de la cornue qui est froid et déterminerait sa rupture; la calcination de l'azotate de barite doit être poussée jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs rutilantes et d'oxigène.

Il est impossible d'éviter que, dans cette préparation, la barite n'attaque la cornue de porcelaine; aussi la barite contient-elle toujours de petites

quantités de silice et d'alumine. Au lieu d'employer une cornue de porcelaine dont le prix est assez élevé, on peut décomposer l'azotate de barite dans un creuset de terre ordinaire qui est brasqué avec du sulfate de barite et au milieu duquel on a pratiqué une cavité; après l'opération la masse est reprise par l'eau bouillante qui ne dissout que la barite.

On peut encore obtenir de la barite en chauffant pendant une heure, au feu de forge, un mélange de 100 p. de carbonate de barite et de 7 à 8 p. de charbon; l'acide carbonique du carbonate de barite est décomposé par le charbon et se transforme en oxide de carbone qui se dégage, et il reste de la barite mêlée avec du charbon; on sépare la barite au moyen de l'eau bouillante.

On prépare quelquefois l'hydrate de barite en décomposant le sulfate de barite par le charbon et dissolvant dans l'eau le sulfure de barium ainsi produit; on fait bouillir le sulfure de barium avec un excès d'oxide de cuivre; il se forme du sulfure de cuivre et de la barite qui reste en dissolution.

BI-OXIDE DE BARIUM. BaO.

Le bi-oxide de barium est d'un blanc gris, il n'a pas sensiblement de saveur; lorsqu'on le met en contact avec l'eau, il s'y délite, mais sans produire de chaleur, et forme un hydrate qui, d'après MM. Liebig et Wöhler, a pour formule: $BaO_2, 6HO$.

Chauffé à une température très élevée, le bi-oxide de barium perd son oxygène et se transforme en barite. On doit le considérer comme un oxidant énergique; si on le chauffe dans du gaz hydrogène, il absorbe ce gaz, devient incandescent et donne naissance à de l'hydrate de barite.

Le charbon, sous l'influence de la chaleur, le transforme en un mélange de barite et de carbonate de barite. Introduit dans certaines dissolutions métalliques, telles que celles de manganèse, de zinc, de cuivre, de nickel, il élimine l'oxide métallique et le fait passer au maximum d'oxidation.

Le bi-oxide de barium, que l'on nomme quelquefois *barite oxigénée*, présente dans ses rapports avec les acides des phénomènes que nous avons décrits en traitant de l'eau oxigénée: tantôt les acides dégagent la moitié de l'oxygène du bi-oxide de barium et produisent des sels de barite, tantôt l'oxygène éliminé s'unit à l'eau pour donner naissance à du bi-oxide d'hydrogène.

Préparation.

On peut obtenir le bi-oxide de barium hydraté, comme l'a montré M. Thenard, en versant de l'eau oxigénée dans de l'eau de barite; il se précipite alors en cristaux blancs et soyeux. Cet hydrate est beaucoup moins stable que le bi-oxide de barium anhydre et passe à l'état de barite en perdant la moitié de son oxygène, par la seule action de l'eau bouillante.

On prépare ordinairement le bi-oxide de barium en introduisant de la barite dans un tube de porcelaine, que l'on chauffe au rouge naissant et dans lequel on fait passer un courant d'oxygène pur et sec; l'oxygène est absorbé complètement, et si le gaz arrive avec rapidité sur la barite, il la rend incandescente; l'opération est terminée lorsque l'oxygène commence à se dégager à l'extrémité du tube. Cette suroxydation de la barite peut encore être opérée dans un ballon recouvert de lut et placé dans un bain de sable dont on élève la température jusqu'au rouge sombre.

Caractères des sels de barite.

Potasse. — Précipité blanc abondant d'hydrate de barite, qui disparaît complètement dans un grand excès d'eau.

Ammoniaque. — Pas de précipité, si l'ammoniaque ne contient pas de carbonate d'ammoniaque.

Carbonates alcalins. — Précipité blanc de carbonate de barite.

Acide sulfurique ou sulfates solubles. — Précipité blanc de sulfate de barite, insoluble dans l'eau et dans l'acide azotique: cette précipitation est caractéristique pour les sels de barite.

Chromate de potasse. — Précipité jaune, soluble dans un excès d'acide.

Acide hydrofluosilicique. — Précipité blanc cristallin.

Phosphate de soude. — Précipité blanc de phosphate de barite, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide azotique.

Arséniate de soude. — Précipité blanc d'arséniate de barite, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide azotique.

Acide perchlorique. — Pas de précipité.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Pas de précipité.

Cyanoferrure de potassium. — Pas de précipité, si les dissolutions sont étendues; mais il se forme un précipité blanc qui cristallise au bout de quelque temps, dans les liqueurs concentrées.

Le sulfate de barite étant complètement insoluble dans l'eau et dans les acides, la barite se dose toujours dans les analyses à l'état de sulfate de barite.

CHLORURE DE BARIUM. $BaCl_2 \cdot 2HO$.

Le chlorure de barium a une saveur âcre et désagréable; il est vénéneux comme tous les sels de barite solubles.

100 parties d'eau en dissolvent, à 15°, 43,5 parties, et à 105°, 77 parties. L'alcool n'en dissout que 1/400 de son poids.

Il cristallise en tables carrées; cette forme permet de le distinguer du chlorure de strontium, qui cristallise en longues aiguilles.

Les cristaux de chlorure de barium contiennent 2 équivalents d'eau. Lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur, ils décrépitent, perdent leur eau et entrent ensuite en fusion sans se décomposer.

Le chlorure de barium est complètement insoluble dans l'acide chlorhydrique : il est employé dans les laboratoires de chimie comme réactif pour reconnaître la présence de l'acide sulfurique ou des sulfates.

Préparation.

On peut préparer le chlorure de barium en dissolvant le carbonate de barite ou le sulfure de barium dans l'acide chlorhydrique.

Ce chlorure s'obtient encore en chauffant pendant une heure environ, à une température d'un rouge vif, un mélange d'équivalents égaux de sulfate de barite et de chlorure de calcium; il se fait une double décomposition, et le chlorure de calcium se change en chlorure de barium : $BaO,SO^3 + CaCl = CaO,SO^3 + BaCl$. Sous l'influence de la chaleur, il se produit donc une réaction qui est l'inverse de celle qui a lieu par voie humide; lorsqu'on verse en effet une dissolution de sulfate de chaux dans une dissolution de chlorure de barium, il se forme du chlorure de calcium et du sulfate de barite : $CaO,SO^3 + BaCl = BaO,SO^3 + CaCl$.

Pour séparer le chlorure de barium qui a pris naissance dans la réaction précédente, il faut pulvériser la masse provenant de la calcination, la reprendre par l'eau bouillante, et opérer avec rapidité; sinon le sulfate de chaux en présence du chlorure de barium et de l'eau, régénérerait bientôt du sulfate de barite et du chlorure de calcium.

Pour obtenir plus facilement le chlorure de barium, on peut ajouter de la limaille de fer et du charbon au mélange de sulfate de barite et de chlorure de calcium; on obtient, par la fusion, du sulfure de fer et un composé insoluble formé de sulfure de calcium et de chaux; on sépare alors le chlorure de barium par l'eau bouillante.

SULFURE DE BARIUM. BaS.

Le monosulfure de barium est soluble dans l'eau, et cristallise en lames blanches et soyeuses; il a une saveur hépatique; sa réaction est alcaline; il s'oxide assez difficilement à l'air; il cristallise avec 6 équivalents d'eau.

D'après les observations de M. H. Rose, le sulfure de barium ne peut être dissous dans l'eau sans qu'une partie de ce composé se transforme en sulfhydrate de sulfure de barium, en barite, et en oxisulfure de barium. Une dissolution saturée de sulfure de barium laisse cristalliser souvent de belles tables hexagonales, qui ont pour composition : $(BaS)^3, BaO, 28 HO$.

Préparation.

On prépare le sulfure de barium en calcinant au rouge blanc dans un creuset de terre de petits cylindres faits avec un mélange de 5 p. de sulfate de barite, 1 p. de charbon et une certaine quantité de colle de farine.

Le sulfure de barium ainsi préparé et exposé pendant quelque temps à

l'insolation, jouit de la propriété d'être phosphorescent dans l'obscurité; on lui donne le nom de *phosphore de Bologne*.

Lorsque la décomposition du sulfate de barite par le charbon s'est faite à une température qui n'a pas atteint le rouge vif, le produit de la calcination repris par l'eau donne une liqueur qui contient beaucoup d'hydrate de barite et de polysulfure de barium.

Il existe plusieurs combinaisons de barium et de soufre plus sulfurées que le monosulfure, mais qui n'ont pas été examinées jusqu'à présent; on a signalé l'existence du pentasulfure de barium BaS^5 .

PHOSPHURE DE BARIUM.

On prépare le phosphure de barium en faisant passer de la vapeur de phosphore sur de la barite chauffée au rouge. Il se produit un mélange de phosphate de barite et de phosphure de barium que l'on nomme souvent phosphure de barite.

Le phosphure de barium est d'un brun rougeâtre, à reflets métalliques. Il est décomposé par l'eau et donne de l'hypophosphite de barite, et un mélange d'hydrogène et de phosphures d'hydrogène gazeux et liquide.

AZOTATE DE BARITE. BaO, AzO^5 .

On prépare l'azotate de barite en traitant le sulfure de barium par l'acide azotique étendu; si la liqueur contient de l'oxide de fer, on précipite cet oxide au moyen de l'eau de barite. En soumettant l'azotate de barite à deux cristallisations successives, on l'obtient ordinairement très pur.

On peut aussi préparer l'azotate de barite en mêlant le sulfure de barium avec une dissolution concentrée d'azotate de soude et de sulfure de barium, et portant le mélange à l'ébullition; il se sépare par le refroidissement des cristaux d'azotate de barite, et il reste dans l'eau-mère du sulfure de sodium.

L'azotate de barite cristallise en octaèdres réguliers, inaltérables à l'air et toujours anhydres; il est peu soluble dans l'eau, car 100 parties en dissolvent 5 parties à 0° et 35,48 à 101°,65. L'azotate de barite est complètement insoluble dans l'acide azotique concentré. Il est également insoluble dans l'alcool.

Lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il décrépité et se transforme en azotite de barite, qu'une température plus élevée décompose d'abord en bi-oxide de barium et en dernier lieu en barite: il se dégage pendant la calcination de l'oxygène et des vapeurs nitreuses.

L'azotate de barite sert à préparer la barite. On l'emploie dans les laboratoires de chimie pour précipiter l'acide sulfurique libre ou les sulfates.

SULFATE DE BARITE. BaO,SO^3 .

Le sulfate de barite est désigné en minéralogie sous les noms de *barite sulfatée*, de *spath pesant*, de *baritine*. Il est très abondant dans la nature; on le trouve dans les amas et dans les filons métallifères, particulièrement dans ceux d'argent, d'antimoine, de cuivre, de mercure; il sert de gangue aux minerais: il est rare de trouver des filons riches en sulfate de barite sans minerais métalliques.

Le sulfate de barite existe tantôt en cristaux nets et transparents, tantôt en rayons, en stalactites, en masses fibreuses, lamellaires, grenues ou compactes. Ses cristaux possèdent trois clivages faciles, et dérivent d'un prisme droit rhomboïdal de $101^{\circ}4'$.

La densité du sulfate de barite naturel est très grande et représentée par 4,7. Cette propriété, jointe au triple clivage du sulfate de barite, rend ce minéral facile à reconnaître.

Le sulfate de barite est un des corps les moins solubles dans l'eau que l'on connaisse; l'acide sulfurique forme un précipité dans une liqueur qui ne contient que $\frac{1}{300000}$ de sel de barite en dissolution. Il est complètement insoluble dans les acides azotique et chlorhydrique; l'acide sulfurique concentré et bouillant le dissout sensiblement; lorsqu'on ajoute de l'eau à cette dissolution, le sulfate de barite se trouve précipité complètement.

L'acide sulfurique bouillant qui tient du sulfate de barite en dissolution laisse déposer par le refroidissement un sel cristallisé en aiguilles brillantes que M. Berzélius considère comme un bisulfate de barite $BaO, (SO^3)^2, HO$. Ce sel est décomposé par l'eau en sulfate neutre et en acide sulfurique.

Le sulfate de barite est complètement indécomposable par la chaleur, mais il entre en fusion sous l'influence d'une température élevée. Ce sel peut, comme l'a reconnu M. Berthier, se combiner par voie sèche avec le sulfate de soude.

On prépare artificiellement le sulfate de barite en précipitant un sel de barite soluble par l'acide sulfurique ou un sulfate. Dans ce cas il peut se combiner avec une petite quantité des sels qui ont servi à le préparer.

Le sulfate de barite est employé comme fondant dans quelques fonderies de cuivre; il entre dans la composition de certains verres; on le mêle quelquefois au blanc de céruse: il sert dans les laboratoires à préparer les autres sels de barite; en le calcinant avec du charbon, on le transforme, en effet, en sulfure de barium qui est attaqué par tous les acides.

CARBONATE DE BARITE. BaO,CO^2 .

Ce sel existe dans la nature; il accompagne presque toujours les minerais de plomb, on lui donne le nom de *Withérite*. On en trouve de grandes

quantités en Angleterre où il est employé au lieu d'arsenic, comme mort aux rats.

Il est incolore, il cristallise en prismes droits rhomboïdaux de $118^{\circ}, 57'$. Sa densité est 4,29. Il est complètement insoluble dans l'eau ; on peut l'obtenir par double décomposition en traitant un sel de barite par un carbonate soluble.

On avait pendant longtemps considéré ce sel comme indécomposable par la chaleur, mais M. Abich a démontré que lorsqu'on le chauffe à un feu de forge, il perd son acide carbonique et se transforme en barite. Cette décomposition est rendue beaucoup plus facile par l'intervention du charbon.

Il existe un bicarbonate de barite, $\text{BaO}, 2\text{CO}_2$ que l'on obtient en faisant arriver un courant d'acide carbonique dans de l'eau qui tient en suspension du carbonate de barite. On admet aussi l'existence d'un sesquicarbonate de barite, $(\text{BaO})_2, 3\text{CO}_2$, qui se forme en précipitant un sel de barite soluble par un sesquicarbonate de potasse ou de soude.

Le carbonate de barite peut, d'après les observations de M. Berthier, se combiner par voie sèche avec le chlorure de sodium, le chlorure de barium et le sulfate de soude.

STRONTIUM.

On a obtenu le strontium comme le barium, en décomposant l'oxide de strontium (strontiane) par la pile.

Le strontium a un éclat métallique assez faible ; il absorbe facilement l'oxygène de l'air et se transforme en strontiane. Il décompose l'eau comme le barium.

OXIDE DE STRONTIUM OU STRONTIANE.

Cet oxide est solide, d'une couleur grisâtre, spongieux comme la barite, attirant comme elle l'humidité et l'acide carbonique de l'air. Il se dissout dans l'eau et produit un hydrate cristallisé qui retient 10 équivalents d'eau. Lorsqu'on chauffe cet hydrate à 100° , on lui fait perdre 9 équivalents d'eau et on le transforme en StO, HO , qui est indécomposable au rouge.

On prépare la strontiane en décomposant l'azotate de strontiané par la chaleur dans une cornue de porcelaine. On obtient aussi la strontiane en chauffant au rouge blanc un mélange de carbonate de strontiane et de charbon ; l'acide carbonique se transforme en oxide de carbone, et il reste un mélange de charbon et de strontiane, que l'on peut facilement séparer au moyen de l'eau.

BI-OXIDE DE STRONTIUM. BaO_2 .

On obtient cet oxide hydraté en soumettant une dissolution de strontiane à l'action de l'eau oxigénée; il se précipite un corps blanc cristallin, qui a été découvert par M. Thenard.

La strontiane anhydre n'absorbe pas directement l'oxigène et se distingue en cela de la barite.

CHLORURE DE STRONTIUM, $StCl, 6HO$.

On prépare le chlorure de strontium en soumettant la strontiane à l'action du chlore, ou bien en dissolvant dans l'acide chlorhydrique le carbonate ou le sulfure de strontium. On l'obtient encore en calcinant un mélange de chlorure de calcium et de sulfate de strontiane.

Le chlorure de strontium cristallise dans l'eau en longues aiguilles qui sont des prismes hexaèdres; ces cristaux retiennent 6 équivalents d'eau. Ils sont décomposés par la chaleur, et donnent du chlorure de strontium anhydre.

Le chlorure de strontium se dissout dans une fois et demie son poids d'eau à 15° , et dans les quatre cinquièmes de son poids d'eau bouillante. Il est soluble dans l'alcool. Une partie de chlorure de strontium se dissout dans 24 parties d'alcool à 15° , et dans 19 parties d'alcool bouillant. Cette dissolution brûle avec une belle flamme pourpre, et sert à distinguer le chlorure de strontium du chlorure de barium qui ne modifie pas d'une manière sensible la couleur de la flamme de l'alcool.

Le chlorure de strontium est presque insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré. Après avoir été desséché, il absorbe 4 équivalents ou 46 p. 0/0 de gaz ammoniac.

SULFURES DE STRONTIUM.

Les sulfures de strontium se préparent comme les sulfures de barium.

Le monosulfure de strontium est décomposé par l'eau comme le sulfure de barium, et donne, d'après M. H. Rose, de la strontiane, du polysulfure de strontium et du sulfhydrate de sulfure de strontium.

D'après M. Gay-Lussac, lorsqu'on fait bouillir du monosulfure de strontium avec du soufre en excès, il se dépose par le refroidissement des cristaux prismatiques jaunes de bisulfure de strontium, StS^2 . L'eau-mère paraît retenir en dissolution un sulfure plus sulfuré.

Le sulfhydrate de sulfure de strontium obtenu en saturant par l'acide sulfhydrique l'hydrate de strontiane, se décompose par l'ébullition en hydrogène sulfuré et en monosulfure de strontium.

Caractères des sels de strontiane.

Potasse. — Précipité abondant de strontiane hydratée, qui se dissout dans un excès d'eau.

Ammoniaque. — Pas de précipité.

Acide sulfurique et sulfates. — Précipité blanc, à peine soluble dans l'eau et les acides, et qui n'apparaît qu'au bout d'un certain temps lorsque la liqueur contient des acides libres. Le sulfate de strontiane étant soluble dans environ 4000 parties d'eau, la dissolution de ce sel se trouble sensiblement lorsqu'on la traite par un sel de barite. Les sels de strontiane, dissous dans une grande quantité d'eau, cessent d'être précipités par l'acide sulfurique et les sulfates.

Chlorate de potasse. — Ne trouble pas les sels de strontiane, à moins qu'ils ne soient en dissolution concentrée.

Carbonates alcalins. — Précipité de carbonate de strontiane.

Acide hydrofluosilicique et acide perchlorique. — Pas de précipité.

Cyanoferrure de potassium. — Pas de précipité, même dans les dissolutions concentrées.

Sulfures. — Pas de précipité.

Les sels de strontiane colorent la flamme de l'alcool en rouge carmin.

Les sels de barite et les sels de strontiane ayant un grand nombre de caractères communs, il importe de distinguer nettement l'une de l'autre ces deux classes de sels; on emploiera de préférence les réactifs suivants :

L'acide hydrofluosilicique, qui précipite les sels de barite, et ne précipite pas les sels de strontiane;

Le chromate de potasse, qui précipite immédiatement les sels de barite, et qui ne précipite que lentement les sels de strontiane;

L'alcool, dont la flamme est colorée en rouge par les sels de strontiane, et qui ne change pas sensiblement de teinte par la présence des sels de barite.

Dans les analyses, on dose ordinairement la strontiane à l'état de sulfate; pour rendre ce sel complètement insoluble dans les eaux de lavage, on ajoute à l'eau une certaine quantité d'alcool.

AZOTATE DE STRONTIANE. $\text{StO}_2, \text{AzO}_5$.

Ce sel cristallise en octaèdres réguliers; il est soluble dans cinq fois son poids d'eau, à la température ordinaire, et dans son propre poids d'eau bouillante.

Il cristallise ordinairement avec 5 équivalents d'eau; mais lorsque les cristaux se sont déposés à une température élevée, ils sont anhydres.

L'azotate de strontiane est insoluble dans l'alcool. Cette propriété permet dans l'analyse de séparer l'azotate de strontiane de l'azotate de chaux, ce dernier sel étant soluble dans l'alcool.

L'azotate de strontiane est décomposable par la chaleur; il sert à préparer la strontiane anhydre.

On obtient l'azotate de strontiane en traitant par l'acide azotique le carbonate de strontiane ou le sulfure de strontium.

L'azotate de strontiane, mélangé à différents corps combustibles, est employé par les artificiers pour faire des feux rouges. Voici la composition d'un de ces mélanges :

Azotate de strontiane anhydre. . .	40 parties.
Fleurs de soufre.	13
Chlorate de potasse.	5
Sulfure d'antimoine.	4

SULFATE DE STRONTIANE. StO,SO^3 .

Ce corps se nomme en minéralogie *Strontiane sulfatée* ou *célestine*.

Il cristallise en prismes rhomboïdaux de $104^{\circ},30'$. Sa densité est de 3,89. Il est blanc, insipide, soluble dans 3 à 4000 parties d'eau; cette dissolution précipite très sensiblement par les sels de barite, ce qui démontre que le sulfate de barite est moins soluble dans l'eau que le sulfate de strontiane.

Le sulfate de strontiane existe en beaux cristaux transparents dans les solfatares de la Sicile : il accompagne le soufre natif.

On le trouve sous la forme de pains arrondis sur plusieurs points de la France, et particulièrement dans les environs de Paris, à Montmartre, à Ménilmontant, etc. Il est ordinairement mêlé à du carbonate de chaux, dont on le débarrasse en le traitant par de l'acide chlorhydrique.

Il sert à préparer tous les autres sels de strontiane. On le transforme d'abord en sulfure par une calcination avec le charbon, et l'on dissout ensuite le sulfure de strontium dans les acides.

CARBONATE DE STRONTIANE. StO,CO_2 .

Ce sel existe dans la nature, et porte le nom de *Strontiane carbonatée* ou *strontianite*.

Le carbonate de strontiane cristallise en prismes droits de $117^{\circ},32'$. Il est blanc, incolore, d'une densité de 3,65. Il se décompose comme le carbonate de barite sous l'influence d'une température très élevée. Le carbonate de strontiane se décompose par la chaleur avec facilité, lorsqu'on le soumet à l'action du charbon ou de la vapeur d'eau.

Comme le carbonate de strontiane est insoluble dans l'eau, on peut l'obtenir par double décomposition, en traitant un sel de strontiane soluble par un carbonate soluble. On le rencontre dans quelques sources où il est dissous à la faveur d'un excès d'acide carbonique.

CALCIUM.

Le calcium a été isolé au moyen de la pile, par Davy : une petite coupelle de chaux humide fut remplie de mercure ; le pôle positif de la pile fut mis en communication avec la lame métallique sur laquelle reposait la coupelle, et le pôle négatif avec le mercure ; il se produisit ainsi un amalgame de calcium. Cet amalgame, soumis à la distillation, donna du calcium pur.

Le calcium est blanc, d'un éclat métallique ; chauffé à l'air, il se transforme en *chaux*.

Le calcium se combine en deux proportions avec l'oxygène, pour former le protoxide de calcium CaO (chaux) et le bi-oxide CaO^2 .

PROTOXIDE DE CALCIUM. — CHAUX. CaO .

La chaux est connue de toute antiquité ; elle entrait dans les mortiers employés par les anciens.

Cette base est blanche, caustique, très alcaline, d'une densité de 1,3 ; elle verdit le sirop de violettes ; quand on la plonge dans l'eau et qu'on l'en retire lorsque l'air qu'elle contenait dans ses pores s'est dégagé, elle s'hydrate en donnant naissance à un dégagement de chaleur qui peut aller jusqu'à 300° , et produit un sifflement accompagné d'épaisses vapeurs d'eau.

La température élevée que développe la chaux dans son contact avec l'eau est suffisante pour enflammer la poudre. La chaux qui s'est *délimitée*, c'est-à-dire qui s'est réduite en poudre en absorbant de l'eau, représente sensiblement un monohydrate CaO,HO ; on lui donne souvent le nom de chaux *éteinte* pour la distinguer de la *chaux vive*, qui est de la chaux anhydre CaO . La chaux éteinte, en suspension dans l'eau, constitue le *lait de chaux*.

Lorsque la chaux est de bonne qualité, et qu'on la met dans l'eau, elle augmente de volume ; on lui donne alors le nom de *chaux grasse*.

La solubilité de la chaux dans l'eau a été déterminée par Dalton : 100 parties d'eau à 15° dissolvent $\frac{1}{778}$ de chaux ; 100 parties d'eau à 100° dissolvent $\frac{1}{1270}$ de chaux.

La chaux est donc plus soluble à la température ordinaire qu'à la température de 100° . Aussi l'eau de chaux se trouble-t-elle lorsqu'on la fait bouillir, et laisse déposer de la chaux.

Le sucre se combine avec la chaux et la rend très soluble dans l'eau.

— Une dissolution de chaux que l'on fait évaporer dans le vide, cristal-

lise, selon M. Gay-Lussac, en prismes hexaèdres, dont la composition est représentée par la formule CaO, HO .

L'eau de chaux est fréquemment employée dans les laboratoires comme réactif : pour la préparer on introduit de la chaux dans un flacon qu'on remplit ensuite entièrement d'eau. L'excès de chaux se dépose, et l'eau de chaux reste claire : cette première dissolution n'est jamais pure, elle contient ordinairement une certaine quantité de potasse. Pour préparer une eau de chaux très pure ; il faut d'abord laver la chaux à trois ou quatre reprises avant de la laisser définitivement en contact avec l'eau.

La chaux à l'état anhydre ou à l'état hydraté absorbe l'acide carbonique de l'air, et produit un carbonate de chaux ; en se carbonatant, elle devient excessivement dure, et se transforme en une substance qui a la composition de la pierre à chaux, et qui en a souvent la dureté.

C'est cette propriété importante qui fait employer la chaux dans la confection des mortiers.

Quelques chimistes admettent que la chaux abandonnée à l'air se transforme en un hydro-carbonate $\text{CaO}, \text{CO}_2, \text{CaO}, \text{HO}$, sur lequel l'acide carbonique n'a plus d'action.

L'action des métalloïdes sur la chaux est la même que sur la potasse et la soude.

État naturel de la chaux.

La chaux ne se rencontre jamais dans la nature à l'état libre ; si cette base était pour un moment isolée, elle absorberait aussitôt l'eau et l'acide carbonique contenus dans l'air ; mais on la trouve combinée avec l'acide carbonique et constituant toutes les variétés de carbonate de chaux, qui portent les noms de craie, de marbre, de spath d'Islande, d'arragonite, etc. Les coquilles des mollusques sont presque entièrement formées de carbonate de chaux.

La chaux combinée à l'acide sulfurique constitue le plâtre, corps abondamment répandu dans la nature.

Cette base entre aussi dans la composition des os des animaux à l'état de phosphate et de carbonate de chaux.

On la trouve en outre combinée en différentes proportions avec la silice. La plupart des végétaux contiennent de la chaux unie à des acides organiques.

Extraction de la chaux.

Comme la chaux est indécomposable par la chaleur, on emploie pour sa préparation des sels de chaux, dont les acides peuvent être chassés sous l'influence d'une température élevée. L'azotate de chaux pourrait servir à cette préparation ; mais ce sel n'étant pas abondant, c'est toujours le carbonate de chaux qui sert à fabriquer la chaux.

Les calcaires purs fournissent, par la calcination, de la *chaux grasse*.

Si le calcaire est impur, et surtout s'il est argileux, il laisse une chaux qui porte le nom de *chaux maigre*, qui foisonne peu et se durcit par son contact avec l'eau. (Voir *Chaux hydrauliques et mortiers*.)

Lorsqu'on soumet à la calcination le carbonate de chaux pur, on reconnaît que sa décomposition est lente et exige une température élevée.

Différents gaz, tels que l'oxide de carbone, l'hydrogène, mais surtout la vapeur d'eau, exercent de l'influence sur la décomposition du carbonate de chaux. Lorsqu'on remplit un tube de porcelaine de fragments de carbonate de chaux, et qu'on expose ce tube au rouge sombre, on ne remarque aucun dégagement d'acide carbonique; mais si, dans le tube, comme l'a indiqué M. Gay-Lussac, on fait passer à cette même température un courant de gaz ou de vapeur d'eau, la décomposition du sel se détermine aussitôt

L'influence de la vapeur d'eau sur la décomposition du carbonate de chaux est connue depuis longtemps des fabricants de chaux, qui savent qu'une pierre encore humide se décompose plus facilement que celle qui a été desséchée à l'air : aussi jettent-ils souvent dans les fours à chaux une petite quantité d'eau, qui, en se volatilissant, active la décomposition de la pierre calcaire.

On emploie différents fours pour calciner le carbonate de chaux.

Dans quelques localités on construit avec la pierre à chaux elle-même un four qui présente de l'analogie avec celui que l'on emploie dans les forêts pour fabriquer le charbon. Ce four est entouré de gazon et de terre, et on laisse dans l'intérieur une cheminée centrale, par laquelle se dégagent les gaz qui proviennent de la combustion.

On emploie aussi quelquefois un four intermittent, dans lequel la voûte est formée par la pierre à chaux elle-même. Ce mode de calcination présente tous les inconvénients des procédés intermittents (pl. 21, fig. 1).

On réalise une grande économie dans la main-d'œuvre et le combustible en se servant de fours dans lesquels la calcination est continue. Les fours continus sont appelés *Fours coulants*. Ils sont de deux espèces. Tantôt on introduit dans le four un mélange de calcaire et de combustible; tantôt le combustible est brûlé dans des foyers séparés, et l'on fait arriver la flamme dans le four qui sert alors de cheminée de tirage. La première espèce de four est la plus employée; on y brûle généralement de la houille ou de l'anthracite. Leur forme peut être celle d'un cône renversé, quelquefois aussi elle est elliptique : nous donnons le dessin d'un de ces fours dans l'atlas (pl. 21, fig. 2).

La pratique a démontré que la décomposition du carbonate de chaux était plus rapide lorsqu'on opérait sur de petits morceaux, et que la qua-

lité de la chaux est d'autant meilleure que la pierre employée est plus dense.

Usages de la chaux.

Les usages de la chaux sont nombreux.

La chaux sert de base à la préparation des mortiers : on l'emploie dans le tannage pour gonfler les peaux, dans la purification du gaz de l'éclairage pour absorber les acides sulfhydrique et carbonique.

Elle sert aussi dans la préparation de la potasse et de la soude pour enlever par voie humide l'acide carbonique aux carbonates alcalins.

La chaux est employée avec avantage dans la saponification des corps gras destinés à la fabrication des bougies stéariques, et dans la fabrication du sucre, pour l'opération qui porte le nom de *Défécation*.

Elle sert dans l'agriculture comme amendement. Lorsqu'une terre est trop argileuse, on la mélange souvent avec une certaine quantité de chaux qui, en absorbant l'eau et l'acide carbonique, se délite, rend la terre plus légère et la végétation plus facile. Cette addition de chaux permet aussi de restituer à la terre l'élément calcaire que la végétation lui enlève chaque année.

BI-OXIDE DE CALCIUM. CaO_2 .

M. Thenard a découvert le bi-oxide de calcium en versant de l'eau oxygénée dans une dissolution de chaux ; il se forme un précipité blanc, cristallin, de bi-oxide de calcium hydraté. Ce corps est peu stable, et se décompose même sous l'eau en chaux et en oxigène.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE CHAUX.

Les sels de chaux sont incolores, d'une saveur amère et salée ; ils se reconnaissent au moyen des réactifs suivants :

Potasse et soude. — Précipité blanc, gélatineux, de chaux.

Ammoniaque. — Pas de précipité.

Carbonates et bicarbonates de potasse, de soude et d'ammoniaque. — Précipité blanc de carbonate de chaux.

Acide oxalique et oxalate d'ammoniaque. — Précipité blanc d'oxalate de chaux, insoluble dans l'eau et dans l'acide acétique, mais très soluble dans l'acide azotique : cette réaction est caractéristique pour les sels de chaux.

Acide sulfurique et sulfates solubles. — Précipité blanc de sulfate de chaux ; le précipité n'apparaît pas lorsque la liqueur est trop étendue, et se forme aussitôt lorsqu'on y ajoute de l'alcool.

Sulfures alcalins. Cyanoferrure de potassium. Acide hydrofluosilicique. — Ne forment pas de précipité.

Au chalumeau. — Les sels de chaux, et principalement le carbonate,

répandent un éclat éblouissant lorsqu'on les chauffe à l'extrémité du dard de la flamme.

Dosage de la chaux.

Quand une dissolution ne contient pas de substance insoluble dans l'alcool faible, on verse dans cette dissolution de l'acide sulfurique, et on traite la liqueur par de l'alcool; il se dépose du sulfate de chaux que l'on jette sur un filtre: le précipité est lavé avec de l'eau alcoolisée, on le calcine, et son poids fait connaître celui de la chaux qui se trouvait dans la liqueur.

On dose ordinairement la chaux en saturant sa dissolution par de l'ammoniaque, et en y versant un excès d'oxalate d'ammoniaque. Si l'on abandonne la liqueur à une douce chaleur, l'oxalate de chaux se dépose très facilement; on le jette alors sur un filtre et on le lave jusqu'à ce que l'eau de lavage passe parfaitement pure.

Pour apprécier la quantité de chaux contenue dans l'oxalate de chaux, on peut: 1° calciner le précipité avec du carbonate d'ammoniaque: la chaux est dosée alors à l'état de carbonate de chaux; 2° chauffer le précipité au rouge blanc, et peser la chaux à l'état anhydre; 3° calciner l'oxalate de chaux avec un excès d'acide sulfurique: la chaux est alors dosée à l'état de sulfate de chaux.

Il est important que la liqueur d'où l'on précipite la chaux soit neutre ou même légèrement alcaline, car l'oxalate de chaux, étant sensiblement soluble dans les acides, ne se précipiterait qu'incomplètement.

C'est aussi pour cette raison que, dans la précipitation de la chaux, l'oxalate d'ammoniaque doit toujours être préféré à l'acide oxalique: cet acide, en effet, ne peut précipiter la chaux d'un sel sans éliminer une quantité correspondante d'acide qui dissout toujours une partie de l'oxalate de chaux.

CHLORURE DE CALCIUM. $\text{CaCl}_2, 6\text{HO}$.

Le chlorure de calcium existe dans les eaux de la mer, dans les eaux de rivières, de fontaines, de puits; on le trouve souvent aussi dans les matériaux salpêtrés.

On peut le préparer en faisant passer du chlore sur de la chaux portée au rouge, ou mieux en dissolvant de la chaux ou du carbonate de chaux dans l'acide chlorhydrique.

Mais le procédé de préparation le plus simple consiste à traiter par l'eau les résidus de la préparation de l'ammoniaque. La liqueur, qui est toujours alcaline, est saturée par l'acide chlorhydrique, et évaporée ensuite à sec.

Le chlorure de calcium est blanc; sa saveur est amère; il cristallise en prismes à 6 pans terminés par des pyramides à 6 faces. Il retient alors

49 p. 100 d'eau ou 6 équivalents. Ces cristaux, desséchés dans le vide, perdent 4 équivalents d'eau.

Le chlorure de calcium a une grande affinité pour l'eau ; c'est un des corps les plus déliquescents que l'on connaisse. L'eau peut en prendre 15 fois son poids à la température de 15°. Une dissolution saturée de chlorure de calcium n'entre en ébullition qu'à la température de 169°. Sa grande affinité pour l'eau le fait employer pour dessécher les gaz et pour enlever à certains liquides l'eau qu'ils peuvent tenir en dissolution. Toutefois, le chlorure de calcium ne dessèche pas les gaz d'une manière absolue.

En chauffant le chlorure de calcium hydraté, il entre en fusion dans son eau de cristallisation, se solidifie en se desséchant, et peut éprouver ensuite la fusion ignée.

Le chlorure de calcium fondu, puis exposé à la lumière et porté ensuite dans l'obscurité, paraît lumineux : on lui donnait autrefois le nom de *Phosphore de Homberg*.

Lorsque le chlorure de calcium est anhydre, et qu'on le met en contact avec l'eau, il s'hydrate en produisant de la chaleur. Si l'on met au contraire du chlorure de calcium hydraté dans l'eau, cet hydrate se dissout rapidement, et abaisse la température du liquide. Un mélange de neige et de chlorure de calcium hydraté en poudre, peut produire un froid capable de congeler le mercure.

Si l'on calcine à l'air le chlorure de calcium, il se transforme en partie en chaux et en carbonate de chaux, et le résidu devient alcalin. Toutefois cette altération n'a lieu qu'avec beaucoup de lenteur.

Chauffé avec les sulfates de barite et de strontiane, le chlorure de calcium donne naissance à des sulfates de chaux et à des chlorures de barium et de strontium.

Le chlorure de calcium anhydre se dissout facilement dans l'alcool. 10 parties d'alcool peuvent dissoudre 6 parties de chlorure de calcium anhydre à la température de 80°. Si l'on fait évaporer cette dissolution, on obtient, d'après M. Graham, des lames rectangulaires qui contiennent 59 p. 100, ou 3 équivalents et demi d'alcool ; dans ce composé, l'alcool remplace l'eau de cristallisation.

Le chlorure de calcium se combine avec l'ammoniaque : 100 parties de chlorure ammonié peuvent absorber 119 p. d'ammoniaque, et former un sel anhydre qui a pour formule : $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{AzH}_3$. Aussi ne peut-on pas se servir du chlorure de calcium pour dessécher le gaz ammoniac.

OXICHLORURE DE CALCIUM. $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{CaO}$.

On obtient ce composé en introduisant de la chaux dans une dissolution bouillante et concentrée de chlorure de calcium, L'ébullition doit être maintenue pendant quelque temps, et il se dépose, par le refroidissement

de la liqueur, de longs cristaux prismatiques qui ont pour formule $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Ce corps n'est stable que dans une eau chargée de chlorure de calcium. Il se décompose immédiatement en chlorure de calcium et en chaux sous l'influence de l'alcool ou de l'eau pure.

L'oxichlorure de calcium anhydre existe assez souvent dans les résidus de la préparation de l'ammoniaque. C'est lui qui rend alcalin le chlorure de calcium qui a été calciné à l'air.

FLUORURE DE CALCIUM. CaF_2 .

Ce composé se trouve dans la nature ; il porte en minéralogie le nom de *Spath fluor*. Il entre pour quelques millièmes dans la composition des os et surtout dans l'émail des dents.

Le fluorure de calcium est rarement incolore, et présente ordinairement des teintes jaunes ou violettes. Sa forme dominante est celle du cube ; sa densité, de 3,1.

Lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il devient phosphorescent. Certaines variétés de spath fluor, désignées sous le nom de *Chlorophane*, émettent après la calcination une lumière verte.

Le fluorure de calcium entre en fusion à une température élevée, et cristallise par le refroidissement.

Comme il est insoluble, on peut l'obtenir par double décomposition en précipitant un fluorure soluble par un sel de chaux. Le fluorure de calcium résiste à l'action des hydrates de potasse et de soude, mais il est décomposé facilement par voie sèche sous l'influence des carbonates de potasse et de soude.

Le fluorure de calcium sert à préparer l'acide fluorhydrique et les fluorures de silicium et de bore.

Pour obtenir au moyen du spath fluor de l'acide fluorhydrique qui ne contienne pas d'acide hydrofluosilicique, on calcine le spath fluor ordinaire avec du carbonate de potasse, et l'on reprend la masse par l'eau ; il se forme de l'hydrofluosilicate de potasse insoluble que l'on sépare facilement, et il reste dans la liqueur du fluorure de potassium que l'on décompose ensuite par l'acide sulfurique.

Le fluorure de calcium présente souvent de belles teintes violettes ou jaunes : aussi l'emploie-t-on pour faire des objets d'art, tels que des coupes, des vases, etc.

Le spath fluor est une substance essentiellement de filons ; il existe en grande abondance dans les filons d'époques assez modernes. Il s'y trouve associé avec les minerais de plomb et de zinc.

Le spath fluor est exploité en général comme fondant ; on l'emploie surtout dans le traitement des minerais de cuivre.

MONOSULFURE DE CALCIUM. CaS.

On prépare ce corps : 1° en calcinant le sulfate de chaux avec le charbon, ($\text{CaO}, \text{SO}_3, + 2\text{C} = \text{CaS} + 2\text{CO}_2$); 2° en décomposant au rouge le sulfate de chaux par l'oxide de carbone, $\text{CaO}, \text{SO}_3, + 4\text{CO} = \text{CaS} + 4\text{CO}_2$; 3° en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique sur la chaux.

Le sulfure ainsi obtenu est blanc, amorphe, d'une saveur hépatique et d'une réaction alcaline. L'eau ne le dissout qu'en proportion très faible ; mais dans son contact avec l'eau bouillante, le monosulfure de calcium se décompose, selon M. H. Rose, en sulfhydrate de sulfure de calcium et en chaux hydratée.

Le sulfure de calcium mêlé avec de l'eau est décomposé avec facilité par l'acide carbonique. Il se forme du carbonate de chaux et de l'acide sulfhydrique ($\text{CaS} + \text{HO} + \text{CO}_2 = \text{CaO}, \text{CO}_2 + \text{HS}$). Le monosulfure de calcium luit dans l'obscurité : on le nommait autrefois *Phosphore de Canton*.

BISULFURE DE CALCIUM. CaS₂.

Herschel a obtenu ce sulfure en cristaux jaunes en faisant bouillir pendant quelques instants un mélange de lait de chaux et de soufre en excès. Il se dépose par le refroidissement de la liqueur filtrée, des cristaux qui ont pour formule $\text{CaS}_2, 3\text{HO}$.

PENTASULFURE DE CALCIUM. CaS₅.

Ce corps se forme par une ébullition prolongée du mélange précédent.

Ces deux polysulfures servent à la préparation du bisulfure d'hydrogène. Le pentasulfure de calcium absorbe l'oxygène avec rapidité ; Schéele l'avait appliqué à l'analyse de l'air atmosphérique.

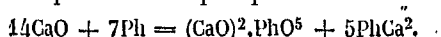
PHOSPHURE DE CALCIUM. PhCa².

On obtient ce composé en faisant passer de la vapeur de phosphore sur de la chaux, portée au rouge. M. Paul Thenard a décrit un appareil qui permet de préparer une grande quantité de phosphure de calcium (pl. 11, fig. 4).

Cet appareil se compose d'un creuset A, rempli de boulettes de chaux vive.

B est un ballon de verre qui contient des fragments de phosphore : au moyen du fourneau à double grille représenté dans la figure, on fait d'abord rougir le creuset qui contient la chaux et l'on y fait ensuite passer la vapeur de phosphore.

D'après M. Paul Thenard, la réaction se détermine entre 14 équivalents de chaux et 7 équivalents de phosphore :



Il se forme donc 2 équivalents de phosphate neutre de chaux, et 5 équivalents de phosphure de calcium correspondant à l'hydrogène phosphoré liquide PhH^2 .

Ce phosphure de calcium est amorphe; sa couleur est brune; lorsqu'on le met en contact avec l'eau, il est immédiatement décomposé et se transforme en phosphure d'hydrogène inflammable qui a pour formule PhH^2 . Les réactions secondaires qui se produisent lorsqu'on met le phosphure de calcium en contact avec l'eau, ont été examinées avec détail au chapitre qui concernait les phosphures d'hydrogène.

AZOTATE DE CHAUX. $\text{CaO}, \text{AzO}^5, 4\text{HO}$.

Ce sel existe souvent en abondance dans les matériaux salpêtrés. M. Berzélius l'a trouvé en quantité notable dans les eaux des fontaines de Stockholm.

On peut l'obtenir facilement en dissolvant le carbonate de chaux dans l'acide azotique.

Il est très soluble dans l'eau, déliquescent, soluble dans l'alcool. Il cristallise dans l'eau en longs prismes hexagones qui contiennent 4 équivalents d'eau; il se décompose facilement par la chaleur et laisse un résidu de chaux anhydre.

L'azotate de chaux forme avec la chaux deux sels basiques, dont la composition n'a pas été déterminée.

HYPOCHLORITE DE CHAUX. CaO, ClO .

On donne le nom de *chlorure de chaux*, *chlorure décolorant*, à un mélange d'hypochlorite de chaux et de chlorure de calcium qu'on prépare en traitant l'hydrate de chaux ou le lait de chaux par le chlore :

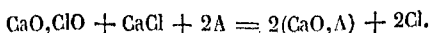


Ce composé est blanc, amorphe, pulvérulent, d'une odeur d'acide hypochloreux qui rappelle celle du chlore; l'eau le dissout en grande quantité.

Lorsqu'on le traite par les acides affaiblis, on en élimine d'abord de l'acide hypochloreux; mais, en présence d'un excès d'acide, l'acide hypochloreux réagit sur l'acide chlorhydrique qui provient de la décomposition de chlorure de calcium, et il se forme de l'eau et du chlore :



Pour expliquer la production du chlore dans la réaction précédente, on peut admettre aussi que l'acide que nous représenterons par A élimine simplement l'acide hypochloreux, et que l'oxygène de ce dernier acide, oxide directement le calcium du chlorure de calcium mêlé à l'hypochlorite; on a ainsi :



Les chimistes qui n'admettent pas la présence de l'hypochlorite de chaux dans le chlorure de chaux, et qui regardent ce composé comme résultant de l'union directe du chlore avec la chaux en lui donnant pour formule CaO,Cl , expliquent la décomposition du chlorure de chaux par les acides de la manière suivante :



Dans les deux hypothèses, tout le chlore absorbé par la chaux est dégagé à l'état de liberté par les acides ; on comprend alors que, dans un grand nombre d'applications, on remplace le chlore par le chlorure de chaux, qui contient sous un petit volume des quantités considérables de chlore, et qui peut le dégager entièrement par l'action des acides.

Le chlorure de chaux agit sur les substances organiques et les décompose : il détruit les matières colorantes ; toutefois son action sur les matières colorantes s'exerce lentement lorsqu'il contient un excès de chaux. Ainsi l'on peut mêler ensemble de la couleur bleue de tournesol et du chlorure de chaux, sans observer aucun phénomène de décoloration ; mais l'intervention d'un acide, même très faible, déplace l'acide hypochloreux et détermine aussitôt la décoloration du tournesol.

La dissolution aqueuse de chlorure de chaux présente, d'après M. Mitscherlich, la propriété curieuse d'être décomposée, même à froid, par le contact du bi-oxide de manganèse, des bi-oxides de cuivre et de mercure, et du sesqui-oxide de fer ; elle produit un courant continu d'oxygène, qui ne s'arrête que lorsque tout le chlorure de chaux a été transformé en chlorure de calcium.

Préparation.

Pour préparer le chlorure de chaux dans les laboratoires, on fait passer un courant de chlore dans un lait de chaux, ou dans de la chaux éteinte. On a soin de maintenir constamment un excès de chaux, pour que l'hypochlorite ne se transforme pas en chlorate. La masse étendue d'eau, décantée ou filtrée, donne une dissolution concentrée de chlorure de chaux.

Dans les usines où la fabrication du chlorure de chaux se fait sur une grande échelle, il faut employer des précautions particulières pour saturer la chaux de chlore et pour empêcher que la chaleur développée pendant la combinaison ne décompose une partie du chlorure de chaux ; on doit éviter que la température ne dépasse 45 à 50°.

Dans quelques fabriques, pour rendre l'absorption du chlore par la chaux plus facile, on place la chaux hydratée dans des cuves où elle est continuellement remuée au moyen de palettes. Souvent les vases dans lesquels s'opère la saturation sont en grès : on évite, dans la construc-

tion des appareils, la présence du fer qui est attaqué rapidement par le chlore.

Pour fabriquer le chlorure de chaux on peut avoir recours au procédé suivant, que l'on doit à M. Michel. Le chlore se produit dans des bonbonnes en grès qui sont placées sur des plaques en fonte que l'on peut chauffer à volonté: ces bonbonnes communiquent au moyen de tubes en plomb avec un condenseur en grès, d'un mètre cube environ de capacité et contenant la chaux hydratée. On introduit dans chaque bonbonne 50 kil. environ de peroxide de manganèse et 37¹/₅ d'acide chlorhydrique: cette quantité de manganèse peut servir à quatre opérations; seulement il faut avoir le soin après chaque opération d'enlever le liquide contenu dans le bonbonne et de le remplacer par une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique.

La chaux qui sert à préparer le chlorure de chaux doit être blanche: on l'éteint en l'arrosant d'eau, après l'avoir étendue sur le sol; on la remue à plusieurs reprises jusqu'à ce qu'elle soit réduite en poudre, et on la tamise. On peut en éteignant la chaux employer un excès d'eau, cependant la chaux ne doit pas paraître humide à la main: 65 kil. de cette chaux hydratée sont introduits dans le condensateur; on a le soin de les étaler également sur toute la surface. Lorsque le condensateur est chargé, on le met en communication avec les bonbonnes, et on laisse la réaction se faire à froid pendant quelques heures; on chauffe ensuite peu à peu, et l'on augmente la chaleur vers la fin de la saturation. Une opération dure douze heures environ.

Le chlorure de chaux se prépare aussi quelquefois dans des chambres en bois portant des étagères également en bois sur lesquelles on étale la chaux éteinte (pl. 21, fig. 3 et 4), ou dans des compartiments en maçonnerie enduits de bitume. Le chlore s'engendre dans des tourilles en grès, qui demandent à être chauffées avec précaution.

Nous donnons dans l'atlas (pl. 19, fig. 1) le dessin d'un gazomètre à chlore, qui peut être appliqué avec avantage à la fabrication du chlorure de chaux.

Usages.

Le chlorure de chaux est employé en quantité considérable pour le blanchiment des toiles et de la pâte à papier: on s'en sert comme *rongeur* dans les fabriques de toiles peintes. Les miasmes qui se dégagent dans les salles d'hôpitaux, dans les amphithéâtres de dissection etc., peuvent être détruits par le chlorure de chaux; ce corps doit toujours être employé en petite quantité, parce que le chlore en excès venant à se répandre dans l'atmosphère, pourrait exercer une action fâcheuse sur la respiration.

CHLOROMÉTRIE.

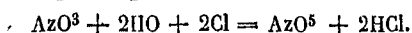
La propriété que possèdent les alcalis d'absorber de grandes quantités de chlore et de le restituer entièrement sous l'influence des acides les plus faibles, est précieuse pour l'industrie : elle permet en effet de concentrer en quelque sorte le chlore, substance gazeuse et peu soluble dans l'eau, et de le transporter, sans plus de frais que les corps solides ou liquides, dans des lieux éloignés des centres de fabrication.

Le chlorure de chaux étant toujours un mélange de chlorure de calcium, d'hypochlorite de chaux et de chaux en excès, il était important pour l'industrie de pouvoir déterminer, par un procédé à la fois simple et rapide, la quantité de substance utile contenue dans le chlorure de chaux, c'est-à-dire la proportion de chlore qu'un chlorure de chaux pouvait dégager sous l'influence des acides; c'est à cet essai que l'on a donné le nom de *chlorométrie*.

Les premiers essais de chlorométrie étaient fondés sur la propriété que présente le chlore, soit libre, soit saturé par des alcalis faibles ou par la chaux, de détruire les matières colorantes. On déterminait le titre des chlorures décolorants en appréciant le volume d'une dissolution titrée d'indigo que ces chlorures pouvaient décolorer.

M. Balland de Toul, et après lui M. Marozeau, proposèrent ensuite de déduire le titre des chlorures décolorants de la quantité de protochlorure de mercure que ces composés pouvaient dissoudre en changeant le protochlorure de mercure en bichlorure.

Le procédé que l'on suit généralement aujourd'hui pour titrer un chlorure décolorant est dû à M. Gay-Lussac. Il est fondé sur la propriété que présente l'acide arsénieux en dissolution dans l'acide chlorhydrique faible de se changer, sous l'influence du chlore et de l'eau, en acide arsenique, comme l'indique l'équation suivante :



En faisant réagir sur une quantité constante d'acide arsénieux différents échantillons de chlorures de chaux pris sous le même poids, le titre de ces chlorures sera d'autant plus élevé qu'il faudra moins en employer pour transformer en acide arsenique la proportion d'acide arsénieux qui sert à mesurer la force du chlorure de chaux.

Si on ajoute à la dissolution arsénieuse chlorhydrique de la teinture d'indigo, cette matière colorante n'est pas détruite tant qu'il reste de l'acide arsénieux à transformer en acide arsenique; ce qui prouve que le chlore agit plutôt sur l'acide arsénieux que sur l'indigo; mais dès que l'acide arsénieux est transformé en acide arsenique, et que le chlore ne trouve plus d'acide arsénieux sur lequel il puisse porter son action, l'indigo est détruit instantanément. On peut donc reconnaître ainsi le terme de la suroxydation de l'acide arsénieux.

Pour faire l'analyse d'un chlorure de chaux par la méthode de M. Gay-Lussac, on prépare d'abord une dissolution arsénieuse telle que cette dissolution soit détruite par son propre volume de chlore sec à la pression de 0^m,76, et à la température de zéro.

Cette liqueur s'obtient facilement en dissolvant 4^{gr},440 d'acide arsénieux pur dans 2 à 3 décilitres d'acide chlorhydrique étendu d'environ son volume d'eau, et en introduisant cette dissolution dans une carafe de la capacité d'un litre qu'on achève de remplir avec de l'eau à la température ordinaire. On donne à cette liqueur le nom de *dissolution arsénieuse normale*.

S'il faut 2 litres d'eau de chlore ou de dissolution de chlorure de chaux pour détruire complètement un litre de liqueur arsénieuse normale, c'est que ces deux litres de liqueur contiennent un litre de chlore ou 3^{gr},170 ; si une autre dissolution contenant du chlore libre ou un chlorure de chaux, peut, sous le volume d'un demi-litre, détruire un litre de liqueur normale, c'est qu'elle contient un litre ou 3^{gr},170 de chlore. On voit donc qu'en déterminant exactement le volume d'une dissolution de chlorure décolorant qui est nécessaire pour oxider un volume connu de liqueur normale d'acide arsénieux, on pourra apprécier la quantité de chlore contenue dans ce chlorure.

Ces observations préliminaires permettront de suivre facilement les détails d'un essai chlorométrique.

On prend dans la masse du chlorure de chaux qu'on se propose de titrer, un échantillon moyen dont on pèse 10 grammes. On le broie dans un mortier de verre ou de porcelaine avec un peu d'eau ; on décante le liquide clair, dans un vase d'un litre, on remet de l'eau sur le précipité qu'on lave de nouveau, et on dissout ainsi tous les corps solubles contenus dans le chlorure de chaux. On complète un litre avec les premières liqueurs et les eaux de lavage.

Au lieu d'essayer à la fois toute la dissolution dont il s'agit de déterminer le titre, on n'en emploie qu'une faible partie, ce qui permet de multiplier les essais ; on rapporte ensuite par le calcul les résultats obtenus aux 10 grammes de chlorure avec lesquels le litre de liqueur a été préparé.

Les instruments chlorométriques consistent en une pipette de dix centimètres cubes ; en une burette graduée dont chaque division représente un dixième de centimètre cube, et en un vase de 3 à 4 décilitres en verre blanc et à fond plat.

On mesure d'abord 10 centimètres cubes de liqueur normale arsénieuse ; avec la pipette graduée, et on laisse tomber cette liqueur dans le vase de 3 à 4 décilitres où doit se faire l'analyse. On colore en bleu les 10 centimètres cubes de dissolution arsénieuse avec 2 ou 3 gouttes de sulfate d'indigo.

On remplit exactement la burette avec la dissolution de chlorure de

chaux et on verse cette dissolution goutte à goutte dans la liqueur arsénieuse, à laquelle on imprime continuellement un mouvement d'agitation. On cesse d'ajouter le chlorure au moment même où la coloration bleue disparaît, et on lit sur la burette le nombre de divisions qui ont été employées pour produire cette décoloration. Supposons qu'on ait employé 108 divisions de dissolution de chlorure de chaux pour décomposer 10 centimètres cubes de liqueur normale arsénieuse, on devra en conclure que dans 108 divisions représentant 10^{c.c.},8, il y a 10 centimètres cubes de chlore. On connaîtra le volume de ce gaz contenu dans le litre, c'est-à-dire dans les 1000^{c.c.} de dissolution faite avec 10 grammes de chlorure de chaux, en établissant la proportion suivante :

$$10,8 : 10 :: 1000 : x.$$

$$x = 926 \text{ cent. cubes.}$$

Ces 926 cent. cubes ou 92^{centil.},6 indiquent que le chlorure analysé marque 92,6 degrés chlorométriques. La quantité de chlore contenue dans un kilogramme du même chlorure de chaux est 100 fois plus considérable, puisque 10^{gr.} × 100 = un kilogramme. Elle est donc égale à 9260 centilitres ou à 92^{lit.},6, qui correspondent à 293^{gr.},542 (92,6 × 3^{gr.},17 = 293^{gr.},542).

Pour qu'un essai chlorométrique soit exact, il faut verser le chlorure décolorant dans la liqueur arsénieuse ; si, au lieu d'opérer ainsi, on versait la liqueur arsénieuse dans le chlorure de chaux, cette liqueur qui contient beaucoup d'acide chlorhydrique éliminerait plus de chlore que n'en pourrait absorber l'acide arsénieux, et le chlore se dégagerait à l'état de liberté.

Il est évident aussi que, pour transformer en acide arsenique l'acide arsénieux contenu dans 10 c. c. de liqueur normale, il faut employer un volume de chlorure décolorant inversement proportionnel au titre de ce chlorure ; que l'on suppose, par exemple, deux échantillons de chlorure de chaux du commerce, dissous dans l'eau, sous le poids de 10 gr., de manière à former un litre ; s'il faut 20 c. c. de l'une de ces dissolutions et 10 de l'autre pour décomposer 10 c. c. de liqueur arsénieuse normale, on comprend que la dernière dissolution est sous le même volume 2 fois plus chargée de chlore que la première.

Cette observation montre qu'un calcul est nécessaire pour avoir le titre d'un chlorure décolorant. Ce calcul est très simple comme on vient de le voir. Cependant, pour l'éviter, M. Gay-Lussac a dressé des tables où sont inscrits les degrés chlorométriques qui correspondent au nombre de divisions de la burette employées pour décomposer la liqueur normale arsénieuse ; et M. Collardeau a proposé l'emploi de burettes sur lesquelles se trouvent inscrits les degrés chlorométriques à côté des divisions de l'instrument.

Le chlorure de chaux du commerce marque ordinairement 80 à 110 degrés chlorométriques ; il contient donc par kilogramme 80 à 110 litres de chlore que les acides en dégagent à l'état de liberté.

SULFATE DE CHAUX. CaO, SO^3 .

Le sulfate de chaux est connu à l'état anhydre et à l'état hydraté.

Le sulfate de chaux anhydre porte le nom de *Karsténite* ou *anhydrite*. Il existe surtout dans les terrains intermédiaires ; il est rarement cristallisé avec régularité ; cependant, en clivant ses cristaux, on arrive au prisme rectangulaire droit. Ce corps est plus brillant que le marbre, plus dur que le sulfate de chaux hydraté. Sa densité est de 2,964. Il est presque sans usage ; toutefois on cite une variété silicifère bleue, qui est employée en Italie pour faire des chambranles de cheminée.

SULFATE DE CHAUX HYDRATÉ. $\text{CaO}, \text{SO}^3, 2\text{HO}$.

Le gypse ou pierre à plâtre se présente, soit en couches contemporaines, puissantes, dans les terrains tertiaires (bassin de Paris), ou dans la formation des marnes irisées (Meuse, Aveyron), soit en amas postérieurs dans les différents terrains secondaires (Alpes, Pyrénées) ; ces amas, constamment en relation avec des roches ignées, sont aussi fréquemment associés avec des dolomies, du sel gemme, du bitume et du soufre.

Le sulfate de chaux hydraté cristallise en grandes tables transparentes, qui se clivent facilement, et présentent la forme de prismes droits quadrangulaires à base rhomboïdale, dont les angles sont de 113° et de 67° ; ces cristaux sont ordinairement groupés en fer de lance.

Lorsque les cristaux de sulfate de chaux sont opaques, on leur donne le nom d'*Albâtre gypseux*. Il ne faut pas confondre ce sulfate de chaux avec le véritable albâtre, qui est du carbonate de chaux.

Le sulfate de chaux est insipide ou d'une saveur légèrement amère ; il est incolore, indécomposable par la chaleur. D'après M. Lassaigue, ce sel est également soluble dans l'eau, à froid et à chaud, car à $+10^\circ$ et à 100° , 1000 parties d'eau dissolvent 3 parties de plâtre. Il entre plus facilement en dissolution dans l'acide sulfurique concentré, et forme avec cet acide un bisulfate $\text{CaO}, (\text{SO}^3)_2, \text{HO}$ qui est décomposable par l'eau. Il est complètement insoluble dans l'eau alcoolisée. Sa densité est de 2,31 ; il contient 20,9 p. 100 d'eau ou 2 équivalents d'eau ; il se déshydrate entièrement à une température inférieure à 200° , surtout dans un courant de gaz.

Le sulfate de chaux hydraté présente la dureté de la pierre ; après sa déshydratation, il devient pulvérulent et farineux. Lorsqu'on met le sulfate de chaux ainsi déshydraté en contact avec l'eau, il s'hydrate de nouveau,

se combine aux deux équivalents d'eau que la chaleur lui avait fait perdre, et reprend sa dureté première.

Cette propriété fait employer le sulfate de chaux dans les constructions; lorsqu'on *cuit* le plâtre, on le déshydrate; quand on le *gâche*, on lui restitue précisément la quantité d'eau qui doit lui rendre sa dureté.

Lorsque le sulfate de chaux se dépose d'une dissolution à la température de 120°, comme cela arrive quelquefois dans des chaudières à vapeur, ses cristaux ont alors pour formule $(\text{CaO}, \text{SO}_3)_2, \text{HO}$.

La cuisson du plâtre s'opère dans des fours, dont la voûte est faite avec la pierre à plâtre elle-même. La température du four ne doit pas être très élevée, car une chaleur de 200° est suffisante pour déshydrater du sulfate de chaux: après la cuisson, on réduit le plâtre en poudre au moyen de meules.

Une calcination opérée à une température trop élevée fait éprouver au plâtre une sorte de fritte, et l'empêche alors de s'hydrater facilement.

Le plâtre, une fois calciné, doit être conservé à l'abri de l'humidité de l'air; sinon il s'hydrate peu à peu, *s'évente*, et perd alors une partie de sa qualité.

Un plâtre bien préparé doit produire de la chaleur lorsqu'on le mélange avec l'eau. Souvent même on juge de la qualité d'un plâtre d'après la température qu'il développe en s'hydratant. Le plâtre dégage quelquefois de l'hydrogène sulfuré quand on le gâche; cela tient à la présence d'une certaine quantité de sulfure de calcium produit par l'action du charbon ou des gaz carburés sur le sulfate de chaux: ce sulfure dégage des traces d'acide sulfhydrique sous l'influence de l'eau et de l'acide carbonique.

Le plâtre en se solidifiant augmente de volume: cette propriété le rend éminemment propre au moulage, car en se dilatant il prend l'empreinte des traits les plus fins.

Le plâtre le plus estimé est celui que l'on trouve dans les environs de Paris; on a généralement attribué la qualité de ce plâtre à la présence de la petite quantité de carbonate de chaux contenu dans la pierre à plâtre, qui produirait une certaine quantité de chaux. Cependant, il est impossible, comme l'a fait remarquer avec raison M. Gay-Lussac, que le carbonate de chaux contenu dans la pierre à plâtre se transforme en chaux pendant la cuisson; car le plâtre n'est jamais cuit à une température assez élevée pour que le carbonate de chaux soit décomposé.

La dureté d'un plâtre dépend tout à fait de celle du sulfate de chaux hydraté qui l'a produit. Cette dureté se trouve être, après le gâchage, ce qu'elle était avant la cuisson, c'est-à-dire dans la pierre à plâtre même.

Le sulfate de chaux se transforme en sulfure de calcium sous l'influence des matières organiques en décomposition. Ce sulfure, se décomposant ensuite par l'action de l'acide carbonique, donne naissance à un

dégagement d'acide sulfhydrique. On peut expliquer ainsi la présence de l'acide sulfhydrique dans certaines eaux qui contenaient originairement du sulfate de chaux.

M. Chevreul a démontré le premier qu'une décomposition semblable pouvait s'opérer dans le sol de certaines grandes villes qui contiennent comme le sol de Paris une grande quantité de sulfate de chaux. Ce sulfate de chaux se transformant en sulfure, peut devenir au bout d'un certain temps une cause d'insalubrité. M. Chevreul pense qu'il faut tâcher d'aérer le sol des grandes villes, afin de transformer en sulfates les sulfures qui s'y trouvent et qui peuvent à certaines époques donner lieu à des dégagements d'acide sulfhydrique.

Usages.

Le sulfate de chaux est employé dans les constructions comme ciment, et présente l'avantage de se solidifier en quelques minutes.

On donne le nom de *stuc* à du plâtre qui a été gâché avec une eau tenant de la gélatine et quelquefois de la gomme en dissolution.

Le stuc se laisse polir facilement et présente quelquefois l'apparence du marbre. On lui donne des teintes très variées; souvent même on introduit dans le stuc, avant sa solidification, des fragments de marbre qui se polissent ensuite avec le stuc même.

Le stuc ne résiste pas à l'humidité, mais peut être employé dans l'intérieur des maisons.

Le *stuc à la chaux* est une composition que l'on obtient en mélangeant de la chaux avec du marbre pulvérisé : sous le rapport de la composition, il ne présente pas d'analogie avec le stuc fait au moyen du sulfate de chaux.

On fabrique depuis quelques années avec le plâtre, un ciment particulier qui porte le nom de *plâtre aluné*. Ce corps présente, comme le plâtre, la propriété de se solidifier assez rapidement lorsqu'on le gâche avec l'eau; mais en se solidifiant, il prend plus de dureté que le plâtre, et produit une masse qui possède à la fois la dureté et la demi-transparence du marbre; le plâtre aluné paraît résister à l'influence de l'humidité.

On prépare ce ciment en faisant cuire d'abord la pierre à plâtre, et la plongeant ensuite dans de l'eau qui tient en dissolution environ 10 p. 0/0 d'alun; après une immersion de quelques minutes, on retire le plâtre, on le soumet à une seconde calcination qui se fait à une température plus élevée que la première; la masse est ensuite pulvérisée dans un moulin en fonte. Ce ciment s'emploie à peu près comme le plâtre ordinaire.

M. Kuhlmann a reconnu que l'on pouvait donner au plâtre une grande dureté en le soumettant à l'action d'une dissolution de silicate de potasse qui produit à la surface du plâtre une couche de silicate de chaux.

Le sulfate de chaux étant très répandu dans la nature, et son prix

étant peu élevé, on pourrait s'en servir, à défaut de soufre ou de pyrites, pour la fabrication de l'acide sulfurique.

En supposant que l'on retire du plâtre cuit tout l'acide sulfurique qu'il contient, et que cet acide soit ensuite transformé en acide sulfurique, 100 parties de plâtre donneraient 72 parties d'acide sulfurique monohydraté.

Des expériences faites sur une assez grande échelle ne permettent pas de douter que si le prix du soufre de Sicile venait à monter, on pourrait produire l'acide sulfurique au moyen du plâtre, par une méthode que nous allons décrire :

On introduit un mélange de 100 kil. de plâtre cuit et de 20 à 25 kil. de coke en poudre dans une cornue en fonte, semblable à celles que l'on emploie dans la fabrication du gaz de l'éclairage. On calcine le mélange pendant trois à quatre heures. La réaction qui s'établit entre le plâtre et le charbon produit du sulfure de calcium qui reste à l'état pulvérulent dans la cornue, et du gaz acide carbonique qui se rend dans un gazomètre : $\text{CaO}, \text{SO}^3 + 2\text{C} = \text{CaS} + 2\text{CO}^2$. L'acide carbonique qui se produit dans cette réaction est mêlé de 5 à 6 centièmes d'oxide de carbone. Le sulfure de calcium est mis dans un étouffoir en tôle, et on le laisse refroidir à l'abri du contact de l'air. On le mouille ensuite avec un peu d'eau, on l'étale sur des tablettes ou sur de la mousse dans de grandes caisses où l'on fait arriver un courant d'acide carbonique. Ce gaz, sous l'influence de l'eau, attaque rapidement le sulfure, produit du carbonate de chaux et un dégagement abondant d'acide sulfhydrique presque pur : $\text{CaS} + \text{HO} + \text{CO}^2 = \text{CaO}, \text{CO}^2 + \text{HS}$. On enflamme l'acide sulfhydrique qui forme par la combustion de l'eau et de l'acide sulfureux, $\text{HS} + 3\text{O} = \text{HO} = \text{SO}^2$, et on dirige le produit de la combustion dans une chambre de plomb où l'acide sulfureux se change en acide sulfurique.

Cette fabrication présente plusieurs points de ressemblance, quant à la disposition des appareils, avec celle du gaz de l'éclairage. Ainsi la cornue, le gazomètre et l'épurateur à la chaux pourraient, avec quelques légères modifications, servir à l'extraction de l'acide sulfurique du plâtre (Pelouze).

On peut encore retirer l'acide sulfurique du plâtre, en se fondant sur l'action que la silice exerce sur le sulfate de chaux.

Si l'on fait un mélange intime de sable et de plâtre, et qu'on l'expose à une température d'un rouge vif, on forme du silicate de chaux, et il se dégage de l'acide sulfureux et de l'oxigène :



Cette décomposition exige une température très élevée ; on la facilite beaucoup en faisant passer sur le mélange de sable et de sulfate de chaux un courant de vapeur d'eau.

Les gaz qui se sont produits dans la réaction précédente, c'est-à-dire

l'acide sulfureux et l'oxygène, peuvent être transformés facilement en acide sulfurique ; il suffit de les faire passer sur de la mousse de platine légèrement chauffée.

Cette réaction peut être opérée dans un appareil qui se compose d'un tube de porcelaine, contenant le mélange de sable et de plâtre ; à l'une des extrémités du tube se trouve une petite cornue contenant de l'eau : l'autre extrémité communique avec un tube de verre, dans lequel on a placé quelques morceaux de mousse de platine, et qui s'engage dans un ballon condensateur. Lorsque le tube de porcelaine est rouge, on y fait passer le courant de vapeur d'eau, et l'on chauffe légèrement la mousse de platine : on obtient ainsi de l'acide sulfurique assez concentré. Il serait à désirer que cette expérience pût être utilisée un jour par l'industrie (Fremy).

Le plâtre est quelquefois employé dans l'agriculture ; il facilite le développement de certaines plantes, et particulièrement des légumineuses.

SULFITE DE CHAUX. $\text{CaO}, \text{SO}^2, 2\text{HO}$.

Ce sel est blanc, et exige 800 p. d'eau froide pour se dissoudre : un excès d'acide sulfureux le dissout ; il se dépose de cette dissolution en aiguilles hexagonales.

Le sulfite de chaux s'effleurit à l'air, et se transforme en sulfate ; lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il se décompose et se change en sulfate de chaux et en sulfure de calcium.

Ce sel peut être préparé en grand par une méthode que nous avons décrite en parlant du sulfite de soude.

HYPOSULFITE DE CHAUX. $\text{CaO}, \text{S}^2\text{O}^2, 6\text{HO}$.

Ce sel cristallise facilement en prismes hexaèdres transparents et incolores. On le prépare en dirigeant un courant d'acide sulfureux dans du sulfure de calcium obtenu en faisant bouillir dans de l'eau de la chaux et du soufre.

Suivant Herschell, sa dissolution se décompose à 60° en sulfite de chaux et en soufre ; aussi, lorsqu'on veut obtenir le sel cristallisé, faut-il concentrer sa dissolution au-dessous de cette température. L'eau froide dissout à peu près son poids d'hyposulfite de chaux. Ce sel ne s'altère pas à l'air à la température ordinaire ; il s'effleurit à 40°.

CARBONATE DE CHAUX. CaO, CO^2 .

Le carbonate de chaux est un des sels les plus importants par ses nombreuses applications et son abondance dans la nature.

Il se présente sous différents états qui portent les noms de *spath d'Islande*, *arragonite*, *calcaire grossier*, *Pierre à chaux*, *Pierre à bâtir*, *moellons*, *marbre*, *craie*, *albâtre*, *Pierre lithographique*, etc.

Les calcaires forment un grand nombre de variétés fibreuses, saccharoïdes, compactes, oolithiques ou terreuses. Les variétés fibreuses, formées par voie aqueuse et stalactiforme, constituent l'albâtre calcaire ou albâtre antique; l'albâtre gypseux est de la chaux anhydro-sulfatée. Les calcaires saccharoïdes qui fournissent les marbres statuaire (Carrare, Saint-Béat, Paros) sont constamment le résultat du métamorphisme de calcaires compactes des terrains jurassiques ou créacés par l'action de roches ignées. Les calcaires compactes des terrains jurassiques et de transition qui sont homogènes ou pénétrés de coquilles spathiques et souvent colorés par de l'oxide de fer ou du bitume, fournissent les pierres lithographiques, les marbres d'ornement, etc. Lorsque les calcaires sont argileux, ils constituent les pierres à chaux hydrauliques et à ciment romain. Les calcaires oolithiques sont très abondants dans les formations jurassiques. Les calcaires terreux appartiennent principalement aux terrains créacés et tertiaires, et comprennent le calcaire grossier (bassin de Paris) qui fournit d'excellents matériaux de constructions, la craie (Meudon), et les marnes si fréquemment employées pour l'amendement des terres.

Le carbonate de chaux affecte des formes très variables, qui peuvent être toutes ramenées à deux principales, qui sont la forme du spath calcaire et celle de l'arragonite. Ces deux formes sont incompatibles. Ainsi le carbonate de chaux est un corps *dimorphe*.

Propriétés.

Le carbonate de chaux pur est parfaitement blanc, mais il suffit de quelques traces de matières étrangères pour le colorer : la coloration des marbres est généralement attribuée à des oxides métalliques.

La dureté du carbonate de chaux varie beaucoup avec les différentes variétés de ce sel. Ainsi tout le monde sait que le marbre est plus dur que la pierre à chaux, et que la dureté de la pierre à chaux est plus grande que celle de la craie. Cette propriété dépend probablement du mode de formation du carbonate de chaux.

Le carbonate de chaux se décompose, à une température rouge, en acide carbonique et en chaux. C'est sur cette propriété qu'est fondée la fabrication de la chaux. Toutefois cette décomposition cesse d'avoir lieu lorsque le carbonate de chaux est calciné dans une capacité hermétiquement fermée.

Hall a reconnu que si on introduit de la craie dans un canon de fusil scellé à ses extrémités, le carbonate calcaire, au lieu de se décomposer, entre en fusion et forme un corps qui présente toutes les propriétés du marbre.

On a cherché il y a quelques années à faire artificiellement du marbre, par la fusion du carbonate de chaux amorphe. On a établi à Paris une usine où l'on a fabriqué des marbres incolores ou diversement colorés en fondant de la craie pure ou mêlée à des oxides métalliques. Cette entreprise n'a pas eu de suite; mais le problème de la fabrication du marbre artificiel n'en est pas moins résolu.

L'expérience de Hall a permis du reste d'expliquer la présence du carbonate de chaux cristallisé dans des terrains qui ont une origine ignée.

Le carbonate de chaux est insoluble dans l'eau : aussi peut-on facilement le produire par double décomposition, en traitant un carbonate soluble par un sel de chaux. Lorsque cette double décomposition se fait à la température ordinaire, on obtient un précipité cristallin qui, considéré au microscope, présente de petits cristaux ayant la forme du spath d'Islande. Si la décomposition est faite à chaud, les cristaux qui se produisent appartiennent au système cristallin de l'arragonite.

L'acide carbonique peut facilement dissoudre le carbonate de chaux et donner naissance à un bicarbonate de chaux soluble dans l'eau.

Cette propriété rend compte de plusieurs phénomènes naturels; toutes les fois qu'une eau tenant de l'acide carbonique en dissolution passe sur des dépôts calcaires, elle dissout le carbonate de chaux et donne naissance à du bicarbonate de chaux. Comme le bicarbonate de chaux est peu stable et qu'il perd facilement la moitié de son acide carbonique; ce sel peut, dans un grand nombre de circonstances, former des dépôts de carbonate de chaux insoluble.

Le carbonate de chaux neutre provenant de la décomposition du bicarbonate de chaux produit :

1° Les dépôts calcaires qui obstruent souvent les tuyaux de conduite des eaux et principalement à l'endroit des soudures.

2° Les masses calcaires qui se déposent au fond des chaudières des machines à vapeurs.

3° Les dépôts cristallins que l'on nomme *stalactites* et *stalagmites* : lorsqu'une eau tenant en dissolution de l'acide carbonique passe sur des roches calcaires, elle dissout comme nous l'avons dit du carbonate de chaux; en arrivant ensuite dans l'intérieur des grottes, chaque goutte s'évapore, et laisse déposer du carbonate neutre de chaux. Quand ces concrétions se forment à la voûte des grottes, on leur donne le nom de stalactites; si elles se produisent sur le sol où l'eau tombe, on les nomme stalagmites. Lorsque les stalagmites sont zonées de jaune et de rouge, elles forment l'*albâtre oriental*, qui peut souvent prendre un beau poli.

4° Les incrustations calcaires sont aussi produites par le carbonate de chaux : lorsqu'on expose des substances diverses, telles que des fruits, des nids d'oiseaux, etc., à l'action de certaines eaux minérales qui tiennent du bicarbonate de chaux en dissolution, ces substances se re-

couvrent d'incrustations calcaires que l'on nomme souvent *pétrifications*. Les sources incrustantes les plus célèbres sont le Sprudel à Carlsbad, qui produit un dépôt calcaire, zoné, d'une grande finesse, et qui sert à faire des objets d'ornements; on cite également les eaux de San-Filippo en Toscane, de Saint-Allyre en Auvergne.

5° Les tufs calcaires qui sont très abondants dans certains pays, et que l'on emploie comme pierres à bâtir, ont aussi la même origine. Plusieurs villes d'Italie ont été construites avec des tufs calcaires, criblés de petites cavités et provenant évidemment de dépôts calcaires formés par la décomposition du bicarbonate de chaux.

Nous examinerons maintenant les principales variétés de carbonate calcaire.

SPATH D'ISLANDE.

Le spath d'Islande est caractérisé par un clivage triple qui conduit à un rhomboèdre aigu dont l'angle est de $105^{\circ},5'$.

Le spath d'Islande pur est blanc, transparent, électrique par le frottement, et prend alors l'électricité résineuse; il présente le phénomène de la double réfraction; sa densité est de 2,7.

ARRAGONITE.

Ce corps, qui a exactement la même composition que le spath d'Islande, cristallise dans un système différent; les cristaux d'arragonite sont des prismes rectangulaires de $116^{\circ},10'$. Haüy crut pendant longtemps qu'il existait une différence chimique entre l'arragonite et le spath d'Islande. Vauquelin avait démontré, en effet, que l'arragonite contenait presque toujours de petites quantités de carbonate de strontiane; mais Laugier prouva par des analyses rigoureuses que l'arragonite de Gex ne contenait pas de strontiane. On peut citer cette observation importante comme une de celles qui démontrent que la loi de Haüy n'est pas rigoureuse, et que le même corps peut quelquefois cristalliser dans des systèmes différents.

L'arragonite est souvent d'un blanc laiteux; elle présente des teintes jaunâtres et bleues, qui sont dues à la présence des oxides métalliques. Sa densité est de 3,75.

L'arragonite chauffée à une température basse se délite, et se transforme en une multitude de petits cristaux qui présentent la forme du spath d'Islande.

M. G. Rose a reconnu qu'une partie des concrétions calcaires formées par les eaux de Carlsbad est à l'état d'arragonite; il admet que lorsque des eaux tenant en dissolution du bicarbonate de chaux sont maintenues à une température élevée, le carbonate de chaux qu'elles laissent déposer présente la forme de l'arragonite; mais lorsque ces eaux se refroidissent

en arrivant à la surface de la terre, elles donnent naissance à des cristaux ayant la forme du spath d'Islande.

MARBRES.

Les marbres appartiennent à deux variétés de calcaires : la variété saccharoïde et la variété compacte.

La chaux carbonatée saccharoïde est formée de petits cristaux blancs et brillants comme ceux du sucre. Elle est rarement colorée ; elle présente quelquefois le passage à la texture lamelleuse, comme dans le marbre de Paros. Cette variété de calcaire fournit les marbres statuaire ; celui de Carrare, dont le grain est très fin, est le plus estimé. Elle donne aussi des marbres d'ornement, parmi lesquels nous citerons principalement *le bleu turquin* qui est légèrement coloré en gris par des traces de bitume ; *le marbre jaune antique*, coloré en jaune par l'hydrate de peroxide de fer ; *le marbre cipolin*, marqué de larges bandes ondulées blanches et vertes, résultant de l'association du calcaire saccharoïde blanc et du schiste talqueux verdâtre.

Les calcaires compactes sont très nombreux et forment en général des marbres d'ornement. On distingue dans cette variété :

1° *Le noir antique*, qui est un marbre uniformément noir ; 2° *le petit granite*, qui est noirâtre ayant des teintes claires ; 3° *le marbre Sainte-Anne*, qui présente des veines blanches sur un fond noir, ou d'un gris très foncé ; 4° *le petit antique*, offrant un mélange de taches blanches et noires, exploité principalement en Belgique ; 5° *le marbre portor*, exploité dans les environs de Gênes ; 6° *le marbre griotte*, dont le fond brun est parsemé de taches rouges ; 7° *le marbre de Sarancolin*, exploité dans les Pyrénées ; 8° *le marbre du Languedoc* ou marbre incarnat ; 9° *le marbre de Florence* ou ruiforme, qui est un calcaire compacte argileux d'un gris jaunâtre, etc.

CARBONATE DE CHAUX HYDRATÉ. $\text{CaO}, \text{CO}_2, 5\text{H}_2\text{O}$,

On obtient le carbonate de chaux hydraté en abandonnant à l'air, à une température voisine de 0°, une dissolution de chaux et de sucre dans l'eau (saccharate de chaux). La chaux s'unit à l'acide carbonique de l'air, et forme du carbonate de chaux qui se dépose en cristaux rhomboédriques, incolores, d'une densité de 1,78, contenant 47 p. 160 d'eau ou 5 équivalents.

Une température de 30 à 40° décompose ce sel en eau et en carbonate de chaux ordinaire (Pelouze).

CARBONATE DOUBLE DE CHAUX ET DE SOUDE.
 GAY-LUSSITE. $(\text{CaO}, \text{CO}^2), (\text{NaO}, \text{CO}^2), 5\text{HO}$.

Ce sel a été trouvé à Mérida, en Amérique, par M. Boussingault. Il n'est pas décomposé par l'eau tant qu'on ne lui a pas enlevé par la chaleur son eau de cristallisation; mais lorsqu'il a été légèrement calciné, il se dédouble dans son contact avec l'eau, en carbonate de soude qui se dissout, et en carbonate de chaux insoluble.

M. Berthier a obtenu artificiellement la gay-lussite anhydre en fondant ensemble les deux sels qui la composent.

PHOSPHATES DE CHAUX.

L'acide phosphorique se combine en plusieurs proportions avec la chaux, et donne naissance aux sels suivants :

PHOSPHATE DE CHAUX BASIQUE. $(\text{CaO})^3, \text{PhO}^5, 2\text{HO}$.

Ce phosphate est blanc, insoluble dans l'eau, d'un aspect gélatineux; on l'obtient, d'après M. Graham, en versant du chlorure de calcium dans le phosphate de soude, qui a pour formule : $(\text{NaO})^3, \text{PhO}^5$; on prépare aussi ce sel en ajoutant de l'ammoniaque dans un phosphate alcalin, et en versant dans le mélange du chlorure de calcium.

On trouve dans la nature une combinaison de ce sel, soit avec le chlorure de calcium, soit avec le fluorure de calcium; on lui donne le nom d'*apatite*.

PHOSPHATE DE CHAUX NEUTRE. $(\text{CaO})^2, \text{HO}, \text{PhO}^5, 3\text{HO}$.

On obtient le phosphate de chaux neutre en versant goutte à goutte une dissolution de phosphate de soude ordinaire, $(\text{NaO})^2, \text{HO}, \text{PhO}^5$, dans une dissolution de chlorure de calcium.

Ce sel est blanc, cristallin, insoluble dans l'eau; se dissout facilement dans les acides, même dans l'eau contenant de l'acide carbonique. Il existe en dissolution dans plusieurs eaux minérales.

PHOSPHATE ACIDE DE CHAUX. $\text{CaO}, (\text{HO})^2, \text{PhO}^5$.

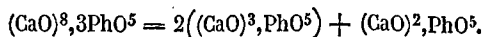
Ce phosphate est très soluble dans l'eau; il cristallise en lames nacréées déliquescentes; on l'obtient ordinairement en traitant le phosphate de chaux des os par de l'acide sulfurique; il se produit du sulfate de chaux qui se précipite, et la liqueur concentrée jusqu'à consistance sirupeuse donne naissance à des cristaux de phosphate acide de chaux.

Ce sel donne du phosphore lorsqu'on le calcine avec le charbon. Le

biphosphate de chaux présente la propriété curieuse de devenir insoluble dans l'eau après avoir éprouvé la fusion ignée.

PHOSPHATE DE CHAUX DES OS. $(\text{CaO})^3, 3\text{PhO}^5$.

Ce sel pourrait être considéré comme une combinaison de deux phosphates :



Il constitue presque entièrement la partie calcaire des os des animaux ; on l'obtient artificiellement en traitant par l'ammoniaque une dissolution de phosphate de chaux dans les acides, ou en versant du chlorure de calcium dans une dissolution de phosphate de soude neutre, $(\text{NaO})^2, \text{HO}, \text{PhO}^5$; il faut avoir le soin de laisser dans la liqueur un excès de phosphate de soude.

On peut préparer encore le phosphate de chaux des os, en versant goutte à goutte du chlorure de calcium dans une dissolution de phosphate d'ammoniaque contenant un excès d'alcali.

Ce sel est blanc, amorphe, insoluble dans l'eau, indécomposable par la chaleur, soluble dans presque tous les acides. On rencontre quelquefois dans la nature un phosphate de chaux basique, ayant la même composition que le phosphate des os ; on le nomme *phosphorite*.

Nous signalerons enfin un phosphate de chaux qui peut être considéré comme une combinaison de phosphate de chaux neutre, et de phosphate acide de chaux ; ce sel a pour formule : $(\text{CaO})^2, \text{PhO}^5 + 2(\text{CaO}, \text{PhO}^5)$: on l'obtient en dissolvant le phosphate neutre de chaux dans l'acide phosphorique, et en ajoutant de l'alcool dans la dissolution ; il se forme un précipité blanc, qui possède une réaction acide, et qui est décomposé par l'eau en phosphate acide et en phosphate neutre.

D'après des recherches inédites de M. Raewsky, il faudrait apporter quelques modifications dans les formules des phosphates de chaux.

Le précipité obtenu en versant du phosphate de soude dans du chlorure de calcium, étant desséché à 100° , aurait pour formule : $(\text{CaO})^2, \text{HO}, \text{PhO}^5, 4\text{HO}$. Le sel qui se dépose quand on verse le chlorure de calcium dans du phosphate de soude, ne différerait du précédent que par de l'eau, et aurait pour formule : $(\text{CaO})^2, \text{HO}, \text{PhO}^5, 3\text{HO}$.

D'après le même chimiste, le phosphate de chaux des os serait formé de 3 équivalents de chaux et d'un équivalent d'acide phosphorique : $(\text{CaO})^3, \text{PhO}^5$. Le phosphate de chaux des os analysé par M. Raewsky a été préparé, soit en traitant les os par l'acide chlorhydrique faible, et précipitant la dissolution par l'ammoniaque, soit en versant un mélange de phosphate de soude et d'ammoniaque dans du chlorure de calcium dissous dans l'acide azotique faible.

MAGNÉSIUM.

M. Bussy a isolé le magnésium en suivant un procédé semblable à celui qu'avait employé M. Woëllher pour obtenir l'aluminium et le glucinium. Ce procédé consiste à chauffer dans un creuset de platine dont le couvercle est maintenu avec un fil de fer, un mélange de chlorure de magnésium anhydre et de potassium. La réaction est vive; il se forme du chlorure de potassium, et le magnésium est mis en liberté. On reprend la masse par l'eau, qui dissout le chlorure de potassium et laisse le magnésium.

Le magnésium possède un éclat métallique qui rappelle celui de l'argent; il est malléable, fusible à la température rouge, inaltérable dans l'eau bouillante et d'une densité de 1,87.

Il s'oxide lentement sous l'influence de l'air humide, brûle avec vivacité lorsqu'on le chauffe dans l'oxigène, et se convertit en oxide de magnésium (magnésie). Le magnésium brûle aussi dans un courant de chlore et dans la vapeur de soufre; les acides même étendus le dissolvent et dégagent de l'hydrogène.

MAGNÉSIE. MgO.

Le magnésium ne se combine qu'en une seule proportion avec l'oxigène pour former un oxide qui a pour formule MgO, et que l'on nomme *magnésie*.

On prépare cette base en précipitant un sel de magnésie par de la potasse en excès, ou mieux, en soumettant à la calcination le carbonate de magnésie; on reconnaît que la magnésie est caustique lorsqu'elle se dissout sans effervescence dans les acides.

La magnésie est pulvérulente, blanche, insipide, inodore, fixe, infusible et d'une densité de 2,3. L'eau à la température ordinaire dissout $\frac{1}{5242}$ de magnésie, et $\frac{1}{36000}$ à la température de 100. La magnésie est donc, comme la chaux, moins soluble à chaud qu'à froid. Elle possède une réaction faiblement alcaline et verdit le sirop de violette. Lorsqu'on la met en contact avec l'eau, elle s'hydrate très lentement; si on l'expose à l'air, elle absorbe à la fois l'acide carbonique et l'humidité. Son hydrate est représenté par la formule MgO,HO.

Tous les sels de magnésie ont une saveur amère: cette propriété fait donner quelquefois à la magnésie le nom de *terre amère*.

Lorsqu'on précipite un sel de magnésie par la potasse, on obtient de la

magnésie hydratée; la nature présente cet hydrate qui est cristallisé en paillettes blanches, et qui porte le nom de *brucite*.

La brucite exposée à l'air ne se carbonate pas.

Usages de la magnésie.

La magnésie est employée en médecine, pour saturer les acides qui se développent dans l'estomac pendant les mauvaises digestions; elle sert aussi dans les cas d'empoisonnements par les acides et même par l'acide arsénieux. M. Bussy a montré que la magnésie se combine directement à l'acide arsénieux, forme avec cet acide un composé insoluble, et qu'elle ne doit pas être remplacée, comme contre-poison de l'acide arsénieux, par le carbonate de magnésie qui est sans action sur cet acide.

Caractères des sels de magnésie.

Potasse. — Précipité blanc d'hydrate de magnésie, insoluble dans un excès d'alcali; la présence des substances organiques s'oppose quelquefois à cette précipitation.

Ammoniaque. — Précipité blanc qui disparaît complètement dans un excès de sel ammoniacal. Dans les sels neutres la moitié de la magnésie est précipitée par l'ammoniaque. Si la dissolution du sel de magnésie est acide, l'ammoniaque n'y forme pas de précipité: il se produit alors un sel double ammoniaco-magnésique, sur lequel l'ammoniaque n'a plus d'action.

Carbonate de potasse. — Précipité blanc de carbonate de magnésie basique; ce précipité est soluble dans un excès de sel ammoniacal; si la dissolution du sel de magnésie est acide, le précipité de sel de magnésie ne se forme que par l'ébullition.

Bicarbonate de potasse. — Pas de précipité à froid; la dissolution se trouble par la chaleur.

Carbonate d'ammoniaque. — Pas de précipité.

Acide sulfurique, acide hydrofluosilicique, acide perchlorique, sulfures, cyanoferrure de potassium. — Pas de précipité.

Phosphate de soude ammoniacal. — Précipité blanc de phosphate ammoniaco-magnésien, insoluble dans l'eau et dans un excès de sel ammoniacal.

Acide oxalique. — Pas de précipité.

Tous les sels de magnésie ont une saveur amère; chauffés au chalumeau avec de l'azotate de cobalt, ils prennent une teinte rouge pâle.

Dosage de la magnésie.

Pour doser la magnésie on la précipite à chaud par un excès de carbonate de potasse, on évapore la liqueur à sec et on reprend le résidu par l'eau bouillante. Ce résidu bien lavé et calciné donne de la magnésie dont on détermine le poids.

La potasse caustique peut être aussi employée pour précipiter la magnésie.

Le phosphate de soude ammoniacal sert quelquefois à doser la magnésie. Ce corps forme un précipité cristallin, qu'on doit abandonner au repos dans un endroit chaud, pour le faire déposer plus facilement. Ce précipité bien lavé et calciné donne du phosphate de magnésie $(MgO)_2, PhO^5$, qui contient 36 p. 0/0 de magnésie.

Lorsque la magnésie est mêlée à de la chaux, on ajoute à la dissolution de ces deux sels une certaine quantité d'ammoniaque si la dissolution est acide, ou du chlorhydrate d'ammoniaque si elle est neutre; on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque. Sous l'influence du sel ammoniacal en excès, la magnésie n'est pas précipitée par l'oxalate d'ammoniaque. La liqueur filtrée est évaporée à siccité; le résidu, calciné de manière à volatiliser les sels ammoniacaux, laisse de la magnésie.

Si la magnésie était mêlée à l'alumine, on séparerait facilement cette dernière base, en versant un excès d'ammoniaque dans la dissolution rendue préalablement acide. L'alumine seule se précipiterait.

CHLORURE DE MAGNÉSIUM. $MgCl, 6HO$.

On prépare le chlorure de magnésium par voie humide, en dissolvant la magnésie ou le carbonate de magnésie dans l'acide chlorhydrique; cette dissolution étant concentrée, laisse déposer des aiguilles incolores et déliquescentes de chlorure de magnésium hydraté. Ce sel se décompose à une température peu élevée, donne naissance à un dépôt de magnésie et à un dégagement d'acide chlorhydrique; toutefois, pour que cette décomposition soit complète, on doit chauffer à plusieurs reprises le résidu avec de l'eau.

Pour obtenir du chlorure de magnésium anhydre, il faut ajouter à la dissolution de chlorure de magnésium dans l'eau, un grand excès de chlorhydrate d'ammoniaque: on forme ainsi une combinaison de chlorure de magnésium et de chlorhydrate d'ammoniaque. Ce sel double n'est pas décomposé par l'évaporation; lorsqu'on le calcine dans un creuset au rouge, il laisse pour résidu du chlorure de magnésium anhydre qui se présente sous la forme de belles lamelles blanches et micacées semblables au blanc de baleine.

On peut aussi préparer le chlorure de magnésium anhydre en décomposant sous l'influence de la chaleur la magnésie par le chlore, ou en chauffant au rouge un mélange intime d'une partie de magnésie et de deux parties de chlorhydrate d'ammoniaque.

Le chlorure de magnésium existe en proportion très considérable dans les eaux-mères des marais salants, dont on a retiré le sulfate de soude, par le procédé de M. Balard. On a proposé d'utiliser ces eaux-mères en les évaporant à sec et en les calcinant pour en retirer l'acide chlorhydrique (Pelouze).

D'après M. Poggiale, le chlorure de magnésium forme avec le sel marin un chlorure double qui a pour formule : $(\text{MgCl})^2, \text{NaCl}, 2\text{HO}$.

SULFURE DE MAGNÉSIUM. MgS .

Le soufre chauffé avec la magnésie distille sans produire de sulfure de magnésium. Les sulfures alcalins ne forment pas de précipité dans les sels magnésiens ; mais si on traite le sulfate de magnésie par le sulfure de barium, il se fait un précipité de sulfate de barite et la liqueur retient en dissolution du sulfure de magnésium. D'après M. Berzélius le meilleur moyen d'obtenir le sulfure de magnésium consiste à faire passer un excès d'acide sulfhydrique dans de l'eau qui tient en suspension de l'hydrate de magnésie : il se produit une dissolution de sulfhydrate de sulfure de magnésium, qui se décompose par l'ébullition en acide sulfhydrique et en une masse blanche, gélatineuse, qui constitue le sulfure de magnésium.

Ce composé est sans usages et d'ailleurs mal connu. Il forme des sulfosels avec le sulfure de carbone, le trisulfure et le pentasulfure d'arsenic.

AZOTATE DE MAGNÉSIE. $\text{MgO}, \text{AzO}^5, 6\text{HO}$.

Ce sel existe dans les eaux-mères du salpêtre impur ; on peut l'obtenir en dissolvant la magnésie ou le carbonate de magnésie dans l'acide azotique : il cristallise en prismes rhomboïdaux qui sont déliquescents ; il se dissout dans l'alcool à 85° , et peut même se combiner avec ce liquide. L'azotate de magnésie est décomposé par la chaleur comme tous les azotates ; à 100° , il commence déjà à laisser dégager de l'acide azotique ; par une longue exposition à 250° , il se change en un sel basique $(\text{MgO})^2, \text{AzO}^5, 4\text{HO}$. Au-dessous du rouge sombre, il se décompose complètement et laisse un résidu de magnésie pure.

SULFATE DE MAGNÉSIE. MgO, SO^3 .

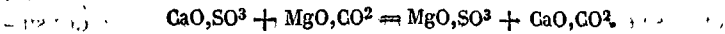
Le sulfate de magnésie est blanc, d'une saveur amère et salée, soluble dans l'eau ; 100 parties d'eau en dissolvent 32,76 à $+ 14^\circ,5$ et 72 parties à 97° .

Le sulfate de magnésie prend des quantités d'eau de cristallisation différentes ; en faisant varier la température à laquelle il cristallise, ou en chauffant légèrement des cristaux de ce sel obtenus à froid, on peut obtenir des hydrates qui contiennent 1, 2, 5, 6, 7 et 12 équivalents d'eau de cristallisation ; le sulfate de magnésie qui cristallise à 15° contient ordinairement 7 équivalents d'eau ; ses cristaux sont des prismes rectangulaires à quatre pans ; le sel qui se dépose entre 25 et 30° appartient à un autre système cristallin, et contient 6 équivalents d'eau ; le sulfate de magnésie à 6 équivalents d'eau peut aussi être obtenu en chauffant légèrement le sulfate ordinaire.

Lorsqu'on soumet le sulfate de magnésie à l'action de la chaleur, il présente successivement la fusion aqueuse et la fusion ignée, et se décompose ensuite à une température élevée : quand on le calcine avec du charbon, il laisse un résidu de magnésie qui ne contient pas de sulfure. Comme tous les sels hydratés, il s'effleurit lorsqu'on l'abandonne à l'air.

Le sulfate de magnésie est décomposé par le sel marin sous l'influence d'une basse température, en sulfate de soude et en chlorure de magnésium. Il existe en dissolution dans les eaux de certaines fontaines, à Epsom en Angleterre et à Sedlitz en Bohême, etc., etc.; on le nomme souvent sel d'Epsom, sel de Sedlitz.

On explique sa formation naturelle, en admettant que des eaux, en passant sur du sulfate de chaux, dissolvent une certaine quantité de ce sel qui agit ensuite sur le carbonate de magnésie contenu dans la dolomie, et produit du sulfate de magnésie et du carbonate de chaux;



Le sulfate de magnésie peut être obtenu en grand, en traitant la dolomie (carbonate double de chaux et de magnésie) par de l'acide sulfurique; il se forme du sulfate de chaux presque insoluble et du sulfate de magnésie soluble: ce dernier sel est purifié ensuite par cristallisation.

On peut encore préparer le sulfate de magnésie en grillant des schistes magnésiens et pyriteux. On porte la masse à une température assez élevée pour décomposer les sulfates de fer et de cuivre qui se forment pendant le grillage, et les transformer en oxides insolubles: en reprenant le résidu par l'eau on dissout le sulfate de magnésie.

Le sulfate de magnésie est employé en médecine comme sel purgatif, à la dose de 30 à 60 grammes.

Il se combine avec plusieurs sulfates pour former des sulfates doubles, et principalement avec les sulfates de potasse et de soude; ces sels ont pour formule: $(\text{MgO}, \text{SO}^3), (\text{KO}, \text{SO}^3)$ — $(\text{MgO}, \text{SO}^3), (\text{NaO}, \text{SO}^3)$.

CARBONATE DE MAGNÉSIE NEUTRE. MgO, CO^2 .

On trouve ce sel dans la nature à l'état amorphe, et quelquefois cristallisé en rhomboèdres: il porte le nom de *magnésite* ou de *giobertite*. Il est, dans ce cas, toujours anhydre.

Lorsqu'on abandonne dans un vase fermé une dissolution de magnésie dans l'acide carbonique, l'excès de cet acide se dégage lentement, et il se dépose de beaux prismes hexaèdres, transparents, qui ont pour composition: $\text{MgO}, \text{CO}^2, 3\text{HO}$. Ces cristaux sont inaltérables à l'air et résistent à l'action de l'eau bouillante.

Si la dissolution de bicarbonate de magnésie se décompose spontanément à une température très basse, les cristaux qui se déposent ont pour formule: $\text{MgO}, \text{CO}^2, 5\text{HO}$. Ils sont beaucoup plus altérables que les pré-

cédents, ils s'effleurissent à l'air, et commencent à perdre de l'acide carbonique à 70°. L'eau bouillante les transforme rapidement en une poudre grenue, $(MgO)^5, (CO_2)^4, 5HO$, qui en perdant de nouveau de l'acide carbonique par l'action prolongée de l'eau et de la chaleur, devient $(MgO)^4, (CO_2)^3, 4HO$.

Lorsqu'enfin on évapore à chaud, dans un courant continu d'acide carbonique, la dissolution de bicarbonate de magnésie, elle laisse déposer des cristaux de carbonate neutre et anhydre, qui ont la forme de l'arragonite.

CARBONATE DE MAGNÉSIE BASIQUE. $(MgO)^4, (CO_2)^3, 4HO$,
(MAGNÉSIE BLANCHE DES PHARMACIES.)

Ce sel se prépare en faisant bouillir une dissolution d'un sel de magnésie et particulièrement du sulfate, avec un léger excès de carbonate de potasse; il se dégage de l'acide carbonique, et toute la magnésie se précipite à l'état de sel basique. Si cette double décomposition se faisait à froid, il resterait dans les liqueurs une proportion très notable de magnésie à l'état de bicarbonate.

La magnésie blanche des pharmacies est préparée en grand pour les besoins de la médecine. Après l'avoir lavée, on l'introduit dans des moules en bois, où on la fait sécher; c'est ordinairement sous la forme de gros pains rectangulaires qu'on la trouve dans les pharmacies.

En Bohême et en Angleterre, on prépare la magnésie blanche en précipitant par un carbonate alcalin les eaux de source qui contiennent du sulfate de magnésie.

On pourrait obtenir à très peu de frais des quantités considérables de carbonate de magnésie, en précipitant par le carbonate de soude artificiel les eaux-mères des marais salants: les eaux-mères des salines du Languedoc et de la Provence fournissent ainsi le quart environ de leur propre poids de sous-carbonate de magnésie. Il serait à désirer que l'on pût trouver un nouvel emploi de la magnésie; car cette base existe en quantités inépuisables à l'état de chlorure et de sulfate dans les eaux-mères des salines.

La magnésie blanche est plus soluble à froid qu'à 100°. D'après M. Fife, il faudrait 2500 parties d'eau à 18°, et 9000 parties d'eau bouillante, pour dissoudre une partie de sous-carbonate de magnésie.

On considère généralement la magnésie blanche des pharmacies comme formée de 3 équivalents d'acide carbonique, 4 équivalents de magnésie, et 4 équivalents d'eau. M. Berzélius l'a assimilée à un sel double, dans lequel un équivalent d'eau remplirait le rôle d'un équivalent d'acide, et lui a donné pour formule: $(MgO, CO_2)^3, (MgO, HO), 3HO$. Ce sel ne paraît pas s'altérer par une ébullition prolongée avec l'eau.

Le précipité obtenu en versant à froid un carbonate soluble dans un

sel magnésien, a pour composition : $(\text{MgO})^5, (\text{CO}^2)^4, 10\text{HO}$; chauffé vers 100° avec de l'eau privée d'acide carbonique, il perd d'abord 5 équivalents d'eau, et devient identique avec le produit de l'action de l'eau sur le carbonate de magnésie neutre. Par une ébullition prolongée avec l'eau, ce sel se change en magnésie blanche ordinaire.

D'après M. Fritzsche, il existe encore un autre carbonate de magnésie basique : $(\text{MgO}, \text{CO}^2)^2, (\text{MgO}, \text{HO}), 2\text{HO}$ que l'on obtient en faisant bouillir un sel de magnésie avec un excès considérable de carbonate de soude; ce carbonate retient ordinairement en combinaison une petite quantité de carbonate de soude.) .

DOLOMIE.

Le carbonate de magnésie neutre se combine avec le carbonate de chaux, et forme un sel double très répandu dans la nature qui est connu des minéralogistes sous le nom de *dolomie*. La dolomie cristallise sous la même forme que le carbonate de chaux.

Le carbonate de chaux et le carbonate de magnésie s'unissent en toutes proportions : aussi la dolomie présente-t-elle de grandes variations dans sa composition ; cependant elle est ordinairement formée d'équivalents égaux de carbonate de magnésie et de carbonate de chaux.

Certaines variétés de dolomie mêlées de silicates peuvent être employées à la fabrication de la chaux hydraulique.

Le carbonate de magnésie forme des carbonates doubles avec d'autres carbonates ; on connaît une combinaison de carbonate de magnésie et de bicarbonate de potasse qui a pour formule : $(\text{KO}, (\text{CO}^2)^2), (\text{MgO}, \text{CO}^2)^2, 9\text{HO}$: ce sel s'obtient en traitant à froid un sel de magnésie en dissolution concentrée par un excès de bicarbonate de potasse ; au bout de quelques jours, ce sel double se dépose en cristaux volumineux.

Le carbonate de magnésie se combine aussi avec les carbonates de soude et d'ammoniaque.

PHOSPHATES DE MAGNÉSIE.

Le phosphate de magnésie neutre s'obtient, soit en versant goutte à goutte une dissolution d'acide phosphorique dans l'acétate de magnésie, soit en mêlant des dissolutions chaudes et concentrées de phosphate de soude et de sulfate de magnésie. Ce sel se dépose, pendant le refroidissement, en aiguilles hexagonales, qui ont pour composition : $(\text{MgO})^2, \text{HO}, \text{PhO}^5, 14\text{HO}$. Ces cristaux perdent 8 équivalents d'eau à 100° , et 14 équivalents à 175° . Le dernier équivalent d'eau ne se dégage qu'au moment où ce sel subit une modification isomérique, et passe à l'état de pyrophosphate.

Le phosphate de magnésie est peu soluble dans l'eau froide, et très

soluble dans les acides faibles. L'action prolongée de l'eau bouillante, le change en acide phosphorique libre, et en un phosphate basique qui a pour formule : $(MgO)^3, PhO^5, 7HO$.

Le phosphate de magnésie se rencontre dans les os des animaux mélangé avec le phosphate de chaux, et dans les semences des diverses espèces de graminées.

PHOSPHATE D'AMMONIAQUE ET DE MAGNÉSIE.

(PHOSPHATE AMMONIACO-MAGNÉSIEU. $AzH^3, HO, (MgO)^2, PhO^5, 12HO$.)

On prépare ce sel en traitant un sel de magnésie par un phosphate soluble auquel on ajoute de l'ammoniaque libre ou un sel ammoniacal. Il est blanc, grenu, légèrement soluble dans l'eau pure, mais insoluble dans une eau qui tient des sels en dissolution. Exposé à une température rouge, il devient subitement incandescent, et laisse pour résidu du pyrophosphate de magnésie qui contient 36,6 p. 100 de magnésie, et qui a pour composition : $(MgO)^2, PhO^5$.

Le phosphate ammoniaco-magnésien sert à reconnaître et à doser la magnésie.

On a trouvé ce sel dans le blé, dans l'urine humaine putréfiée, dans les calculs urinaires du cochon et dans quelques autres concrétions, particulièrement dans celles du cœcum du cheval.

ARSÉNIATE DOUBLE DE MAGNÉSIE ET D'AMMONIAQUE.

Ce sel se prépare en versant un sel de magnésie soluble dans une dissolution d'acide arsenique rendue préalablement ammoniacale. Il se dépose au bout de quelques instants de petits cristaux qui exigent plus de 6000 parties d'eau pour se dissoudre, et qui ont pour formule : $(MgO)^2, AzH^3, HO, AsO^5, 12HO$.

M. Levol a proposé l'emploi de l'arséniate ammoniaco-magnésien pour analyser un mélange d'acides arsenique et arsénieux. Ce dernier acide ne forme pas, en effet, de sel double avec l'ammoniaque et la magnésie.

Lorsqu'on calcine au rouge l'arséniate ammoniaco-magnésien, en le tenant à l'abri des gaz qui pourraient le réduire, il reste 55,74 p. 0/0 d'arséniate de magnésie $(MgO)^2, AsO^5$ représentant 41,02 d'acide arsenique.

BORATES DE MAGNÉSIE.

L'acide borique se combine avec la magnésie en plusieurs proportions : Nous signalerons d'abord deux borates de magnésie avec excès d'acide que l'on obtient en faisant bouillir de la magnésie blanche avec un excès d'acide borique ; ces sels ont pour formules $MgO, (BO^6)^3, 18HO$ et $(MgO)^2, (BO^6)^3, 16HO$.

On connaît en minéralogie un borate de magnésie nommé *Boracite*, qui a pour formule : $(\text{MgO})^3, (\text{BO}^6)^2$; ce corps cristallise en cubes ou sous des formes qui dérivent du cube; il est anhydre; sous l'influence de la chaleur, il se fond et devient électrique.

On prépare artificiellement plusieurs borates de magnésie basiques.

Le borate de magnésie peut former, avec le borate de soude, un sel double, qui a pour formule : $(\text{MgO}, \text{BO}^6), (\text{NaO}, \text{BO}^6), 30\text{HO}$.

Il existe un borate double de magnésie et de chaux, que l'on nomme *hydro-boracite*, qui a pour formule : $(\text{MgO}, \text{CaO})^3, (\text{BO}^6)^2, 9\text{HO}$.

SILICATES DE MAGNÉSIE.

La silice et la magnésie peuvent se combiner entre elles en plusieurs proportions. La nature présente un grand nombre de silicates de magnésie.

Le silicate de magnésie $(\text{MgO}, \text{SiO}^3)^5, 2\text{HO}$, porte le nom de *stéatite*; l'*écume de mer* est aussi un silicate de magnésie hydraté; $\text{MgO}, \text{SiO}^3, 2\text{HO}$.

Le minéral connu sous le nom de *Picrosmine* a pour formule : $(\text{MgO})^6, (\text{SiO}^3)^4, 3\text{HO}$.

Le *péridot* est représenté par $(\text{MgO})^3, \text{SiO}^3$. Dans ce minéral, une partie de la magnésie est souvent remplacée par du protoxide de fer, qui communique alors au silicate une teinte verte.

La *serpentine* peut être considérée comme une combinaison de silicate de magnésie basique avec la magnésie hydratée; elle a pour formule : $2((\text{MgO})^3, (\text{SiO}^3)^2), 3(\text{MgO}, 2\text{HO})$. Dans la serpentine, une partie de la magnésie peut être remplacée par du protoxide de fer.

On connaît encore un grand nombre de minéraux qui sont formés de silice et de magnésie anhydre ou hydratée; tels sont le talc, la mé-taxite, etc.

Le silicate de chaux peut se combiner avec le silicate de magnésie pour former deux minéraux très remarquables, qui sont; *le pyroxène ou augite*, $(\text{CaO})^2, (\text{SiO}^3)^2, (\text{MgO})^3, (\text{SiO}^3)^2$ et *l'amphibole* $\text{CaO}, \text{SiO}^3, (\text{MgO})^3, (\text{SiO}^3)^2$; dans ces minéraux la magnésie est souvent remplacée par du protoxide de fer, qui leur donne une couleur verte ou noire. Quelques minéralogistes considèrent le pyroxène et l'amphibole comme isomériques, et les réunissent en une seule espèce sous le nom d'*ouralite*. On trouve souvent de beaux cristaux de pyroxène dans les scories des hauts fourneaux.

ALUMINIUM.

L'aluminium est ordinairement grisâtre; il devient blanc comme l'étain lorsqu'on le frotte avec un brunissoir; sa densité est de 2,6 : il fond au rouge vif; il est ductile, inoxidable à l'air à la température ordinaire; mais lorsqu'on le fait chauffer au rouge dans du gaz oxygène pur, il brûle avec un vif éclat, et se transforme en oxide d'aluminium (alumine). La température qui se produit dans cette combustion est assez élevée pour faire entrer en fusion l'alumine, qui est cependant un des corps des plus réfractaires que l'on connaisse.

L'eau bouillante n'agit que lentement sur l'aluminium. En présence des acides étendus, l'aluminium dégage de l'hydrogène, et donne naissance à des sels d'alumine.

Les alcalis peuvent aussi déterminer l'oxidation de l'aluminium; ce métal se dissout en dégageant de l'hydrogène, et produit des aluminates alcalins.

L'aluminium a été isolé par M. Wœhler, en décomposant dans un creuset de platine le chlorure d'aluminium anhydre par du potassium; il se forme dans cette réaction du chlorure de potassium et de l'aluminium. On reprend la masse par l'eau froide, qui dissout le chlorure de potassium, et laisse l'aluminium.

M. Wœhler a indiqué récemment une modification à son premier procédé qui permet de préparer l'aluminium avec facilité. On introduit dans un petit creuset de platine un ou deux grammes de potassium bien sec; ce creuset est placé dans un autre creuset plus grand, également en platine, où l'on met du chlorure d'aluminium anhydre. On recouvre le grand creuset de son couvercle, que l'on fixe au moyen d'un fil de fer, et l'on chauffe avec précaution. Le potassium donne alors des vapeurs qui décomposent lentement le chlorure d'aluminium; la réaction est beaucoup moins vive que lorsqu'on chauffe ensemble le potassium et le chlorure d'aluminium, et l'on évite ainsi une projection de matières et une détonation qui ont souvent lieu avec le mélange direct de ces deux corps.

Dans la préparation de l'aluminium, il faut se garder d'employer un excès de potassium; car, après la réaction, le potassium, dans son contact avec l'eau, produirait de la potasse qui déterminerait l'oxidation de l'aluminium en formant de l'aluminate de potasse.

OXIDE D'ALUMINIUM. ALUMINE. Al_2O_3 .

Cet oxide existe en grande quantité dans la nature; on le trouve dans les argiles, les marnes, le feldspath, le mica, etc., et dans un grand nombre de minéraux.

Lorsque l'alumine est pure, on lui donne le nom de *Corindon*. Le co-

rindon est la substance la plus dure que l'on connaisse après le diamant. Sa densité est de 3,97. Il cristallise en dodécaèdres à triangles isocèles, ou en prismes hexaèdres.

Le corindon est appelé *corindon hyalin* ou *saphir blanc* lorsqu'il est transparent. Si le corindon est coloré en rouge, il porte le nom de *Rubis oriental*; s'il est bleu, on le nomme *Saphir*; s'il est vert, il constitue l'*Émeraude orientale*. Lorsqu'il est jaune, on le nomme *Topaze orientale*; *Améthyste orientale*, s'il est violet. Sous ces différentes variétés, le corindon constitue des pierres précieuses, dont la valeur est souvent comparable à celle du diamant.

L'émeri est un corindon qui contient une assez grande quantité de fer; on l'emploie pour tailler les agates, polir les glaces, les métaux, etc. Pour préparer l'alumine pure par voie sèche, on se sert ordinairement du procédé de M. Gay-Lussac, qui consiste à calciner au rouge l'alun ammoniacal, qui a pour formule : $(\text{AzH}^3, \text{HO}, \text{SO}^3), (\text{Al}^2\text{O}^3, (\text{SO}^3)^3), 24\text{HO}$. Tous les éléments qui entrent dans ce sel se dégagent par la chaleur, et l'alumine reste parfaitement pure.

L'alumine ainsi préparée est blanche, elle happe à la langue; elle est infusible aux températures les plus élevées que l'on puisse produire dans les foyers; elle entre en fusion au chalumeau à gaz hydrogène et oxygène et devient très fluide: elle ne peut pas, comme la silice, être étirée en fils. M. Gaudin, en la fondant avec des traces de chromate d'alumine, a obtenu des *rubis artificiels*. L'alumine est insoluble dans l'eau, et se dissout dans les acides lorsqu'elle n'a pas été calcinée: mais si on la soumet à une température élevée, elle ne se dissout plus que très difficilement.

L'alumine est complètement soluble dans la potasse et la soude. Elle est indécomposable par la chaleur; lorsqu'on la chauffe avec l'azotate de cobalt, elle forme un beau composé bleu, qui a reçu le nom de *bleu Thenard*.

Elle est indécomposable par le chlore.

L'alumine exposée à l'air n'absorbe pas l'acide carbonique; on ne connaît pas jusqu'à présent de carbonate d'alumine.

Quoiqu'il n'existe qu'un degré de combinaison de l'aluminium avec l'oxygène, on représente l'alumine par la formule Al^2O^3 , parce que cette base est isomorphe avec les oxides dont l'équivalent est représenté par 2 équivalents de métal et 3 équivalents d'oxygène.

Ainsi le corindon cristallise comme le peroxide de fer et le sesqui-oxide de chrome qui ont pour formule Fe^2O^3 — Cr^2O^3 , et de plus ces oxides peuvent se remplacer mutuellement dans les différentes combinaisons salines sans altérer la forme cristalline des sels. On connaît en effet un sulfate double d'alumine et de potasse qui porte le nom d'*alun*, et qui a pour formule: $(\text{KO}, \text{SO}^3), (\text{Al}^2\text{O}^3, (\text{SO}^3)^3), 24\text{HO}$. Ce sel cristallise en cubes ou

en octaèdres. Le peroxide de fer et l'oxide de chrome forment aussi des aluns qui cristallisent exactement comme l'alun d'alumine, et qui ont pour formule : $(\text{KO}, \text{SO}^3), (\text{Fe}^2\text{O}^3, (\text{SO}^3)^3), 24\text{HO} - (\text{KO}, \text{SO}^3), (\text{Cr}^2\text{O}^3, (\text{SO}^3)^3), 24\text{HO}$.

HYDRATE D'ALUMINE.

On peut obtenir l'alumine hydratée en précipitant un sel d'alumine par de l'ammoniaque, ou mieux par le carbonate d'ammoniaque. Il se forme un précipité gélatineux, que l'on avait considéré jusque dans ces derniers temps comme insoluble. MM. Malaguti et Durocher ont démontré récemment que l'alumine hydratée est sensiblement soluble dans l'eau, et qu'il ne se forme pas de précipité, lorsqu'un sel d'alumine très étendu est traité par un grand excès d'ammoniaque.

L'alumine anhydre ne se combine pas directement avec l'eau; mais l'hydrate obtenu par précipitation retient fortement l'eau, et ne l'abandonne complètement qu'au rouge vif.

L'alumine peut condenser une quantité considérable d'humidité, et son poids augmente alors de 15 p. 0/0. L'agriculture tire un grand parti de cette propriété; c'est l'alumine, en effet, qui, se trouvant en quantité variable dans différents terrains, leur conserve l'humidité qui est utile à la végétation.

L'hydrate d'alumine peut se combiner avec la plupart des matières colorantes, et donner naissance à des composés insolubles qui portent le nom de *Laques*. Si l'on précipite, par exemple, de l'alumine dans une dissolution de bois de Fernambouc, la matière colorante forme avec cette base un composé insoluble, et la liqueur se trouve complètement décolorée. Cette propriété s'étend aux sels d'alumine qui sont employés en teinture pour fixer les matières colorantes sur étoffes, et qui portent le nom de *mordants*.

Il existe des hydrates d'alumine naturels. On donne le nom de *gibbsite* à l'hydrate qui a pour formule : $\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{HO}$. *Le diaspore* qui a été trouvé en Sibérie, *l'hydrargilite* décrite récemment par M. G. Rose, sont aussi des hydrates d'alumine; le diaspore a pour propriété caractéristique de se réduire en poussière lorsqu'on le chauffe fortement au chalumeau.

On peut obtenir, d'après M. de Bonsdorff, de l'hydrate d'alumine cristallisé semblable à la gibbsite, en abandonnant à elle-même dans un flacon contenant de l'acide carbonique, une dissolution d'alumine dans la potasse.

ALUMINATE DE POTASSE. $\text{KO}, \text{Al}^2\text{O}^3$.

L'alumine paraît jouer dans quelques circonstances le rôle d'acide; elle se dissout dans la potasse et la soude.

On a pu obtenir l'aluminate de potasse cristallisé en soumettant à une évaporation lente, une dissolution d'alumine dans la potasse. Il se dépose

des cristaux blancs grenus, dont la saveur est sucrée, et la réaction fortement alcaline. L'aluminate de potasse a pour formule : KO, Al^2O^3 . (Fremy.)

L'alumine peut se combiner avec d'autres bases et jouer le rôle d'acide ; on connaît un minéral très dur ; cristallisé en octaèdres, auquel on a donné le nom de *spinelle*, qui a pour formule : MgO, Al^2O^3 .

Caractères des sels d'alumine.

Potasse. — Précipité blanc, gélatineux, d'alumine hydratée, soluble dans un excès de précipitant.

Ammoniaque. — Précipité d'alumine, insoluble ou à peine soluble dans un excès d'ammoniaque : l'ammoniaque ne forme pas de précipité dans les dissolutions très étendues de sels d'alumine.

Carbonates, et bicarbonates de potasse, de soude et d'ammoniaque. — Précipité blanc d'alumine, insoluble dans un excès de précipitant ; ce précipité est accompagné d'un dégagement d'acide carbonique.

Sulfate de potasse. — Forme, dans le sulfate d'alumine, un précipité cristallin d'alun. Le précipité se dépose rapidement lorsqu'on agite la liqueur.

Sulfate d'ammoniaque. — Forme, dans le sulfate d'alumine, un précipité cristallin d'alun ammoniacal.

Sulfures. — Précipité blanc d'alumine, accompagné d'un dégagement d'acide sulfhydrique.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc, qui ne se forme qu'au bout d'un certain temps.

Les sels d'alumine ont tous une réaction acide ; leur saveur est astringente et désagréable ; calcinés avec une petite quantité d'azotate de cobalt, ils produisent une substance bleue caractéristique (bleu Thenard). Ils ne sont précipités de leur dissolution par aucun acide, même par l'acide hydrofluosilicique.

Dosage de l'alumine.

Dans les analyses, on précipite ordinairement l'alumine par l'ammoniaque. Toutefois comme l'alumine est un peu soluble dans un excès d'ammoniaque, il vaut mieux la précipiter par le sulfhydrate d'ammoniaque, qui d'après les observations de MM. Malaguti et Durocher ne paraît pas dissoudre de traces d'alumine. Avant de calciner l'alumine au rouge vif pour la dessécher, il faut la chauffer graduellement avec précaution dans un creuset de platine surmonté de son couvercle, pour éviter qu'une petite quantité d'alumine ne soit projetée.

CHLORURE D'ALUMINIUM. Al^2Cl^3 .

Le chlorure d'aluminium est solide, volatil ; d'une couleur légèrement jaune. Il est très soluble dans l'alcool ; il répand à l'air des fumées blanches. Lorsqu'on le met en contact avec l'eau, il s'hydrate et se dissout en

faisant entendre un bruit pareil à celui que produit un fer rouge que l'on plonge dans l'eau ; il se forme alors du chlorure d'aluminium hydraté, qui peut cristalliser avec 12 équivalents d'eau.

Une dissolution de chlorure d'aluminium se décompose par l'évaporation en alumine et en acide chlorhydrique : aussi ne peut-on jamais obtenir le chlorure d'aluminium anhydre en évaporant à sec une dissolution d'alumine dans l'acide chlorhydrique.

Le chlorure d'aluminium se combine avec l'acide sulfhydrique, l'hydrogène phosphoré et avec le gaz ammoniac. Cette dernière combinaison contient, d'après M. Persoz, un équivalent de chlorure d'aluminium et trois équivalents d'ammoniaque.

Préparation.

On obtient le chlorure d'aluminium hydraté, en dissolvant l'alumine dans l'acide chlorhydrique.

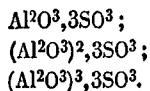
Le chlorure d'aluminium anhydre a été découvert par OErsted, qui l'a préparé en suivant une méthode dont le principe avait été indiqué par MM. Gay-Lussac et Thenard. Le chlore seul ne décompose pas l'alumine, mais si l'on soumet à l'action du chlore sec et sous l'influence de la chaleur, l'alumine préalablement mélangée au charbon, il se forme du chlorure d'aluminium et de l'oxide de carbone ; on voit que dans cette expérience on fait intervenir deux affinités, celle du chlore pour l'aluminium et celle du carbone pour l'oxigène.

Cette préparation peut être faite dans un tube de porcelaine, où l'on introduit un mélange intime d'alumine et de noir de fumée ; mais on ne peut opérer ainsi que sur une quantité très limitée de mélange ; il vaut mieux préparer le chlorure d'aluminium dans une cornue de grès tubulée.

On commence par faire de petites boulettes d'alumine, de noir de fumée et d'huile, que l'on calcine fortement dans un creuset, afin de décomposer la matière grasse et de chasser complètement l'humidité. On introduit ensuite ces boulettes dans la cornue de grès qui porte dans sa tubulure un tube de porcelaine pénétrant jusqu'au fond ; la cornue est chauffée au rouge vif ; on fait arriver dans le tube de porcelaine un courant de chlore bien sec ; le col de la cornue communique avec une allonge où se condense une partie du chlorure d'aluminium ; il faut avoir le soin de déboucher de temps en temps le col de la cornue, qui s'obstrue assez rapidement par le chlorure d'aluminium qui s'y condense. Le chlorure d'aluminium obtenu doit être renfermé aussitôt dans des flacons à l'émeri bien secs.

SULFATES D'ALUMINE.

L'acide sulfurique peut se combiner avec l'alumine en plusieurs proportions, et former une série de sels dont les plus importants sont représentés par les formules suivantes :



Le sulfate d'alumine, qui a pour formule $\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$, est considéré comme le sulfate neutre; il cristallise en petites lames minces, flexibles et d'un éclat nacré; il est très soluble dans l'eau et à peine soluble dans l'alcool. Sa saveur est sucrée et astringente, sa réaction est acide: il contient 18 équivalents d'eau; lorsqu'on le chauffe, il entre d'abord en fusion, se boursoufle et se décompose ensuite, en laissant un résidu d'alumine. Il se trouve dans quelques localités et principalement en Amérique. Il se prépare directement en unissant l'alumine à l'acide sulfurique; on l'obtient en tables incolores et transparentes en le dissolvant dans l'acide chlorhydrique chaud, et en abandonnant la liqueur au refroidissement. Lorsqu'on fait cristalliser le sulfate neutre d'alumine à une basse température, il retient 27 équivalents d'eau.

Le sulfate d'alumine sesquibasique $(\text{Al}_2\text{O}_3)_2, 3\text{SO}_3$ peut être obtenu en faisant digérer une dissolution concentrée de sulfate neutre d'alumine avec de l'alumine hydratée.

On prépare le sulfate d'alumine tribasique $(\text{Al}_2\text{O}_3)_3, 3\text{SO}_3$ en précipitant le sulfate d'alumine par une petite quantité d'ammoniaque; il se forme une poudre blanche de sulfate d'alumine basique qui contient 9 équivalents d'eau.

Ce sel existe dans la nature, surtout en Angleterre; il peut se combiner en différentes proportions avec l'alumine et produit alors d'autres sels basiques.

Depuis plusieurs années, on commence à remplacer, dans quelques fabriques de toiles peintes, l'alun par le sulfate d'alumine dont l'emploi est plus économique. En effet, le sulfate de potasse ou le sulfate d'ammoniaque contenus dans l'alun ne jouent aucun rôle dans les opérations de la teinture; ces sels ne sont introduits dans les aluns que pour rendre la purification du sel d'alumine plus facile.

Pour préparer le sulfate d'alumine en grand, on traite l'argile par l'acide sulfurique. On choisit pour cette préparation une argile peu ferrugineuse; on la maintient pendant plusieurs heures à une température de 300° environ; on la pulvérise et on la fait chauffer avec de l'acide sulfurique. Le produit traité par l'eau fournit une dissolution de sulfate d'alumine, contenant toujours une certaine quantité de fer. Pour purifier le sulfate d'alumine, on précipite le fer par le cyanoferrure de potassium;

la dissolution filtrée et évaporée donne une masse que l'on fait fondre et qui est coulée sur des plaques de plomb, relevées sur les bords.

Le bleu de Prusse résultant de l'action du cyanoferrure de potassium sur le sel de fer contenu dans le sulfate d'alumine impur, est converti avec des lessives de soude en cyanoferrure de sodium qui sert à purifier de nouveau le sulfate d'alumine. Comme les argiles contiennent de la potasse, il arrive souvent que lorsqu'on évapore leur dissolution dans l'acide sulfurique, les premiers cristaux qui se déposent sont de l'alun à base de potasse.

Jusqu'à présent on ne connaît aucun moyen économique de retirer le sulfate d'alumine pur des schistes alumineux. On ne peut en séparer le fer par des procédés vraiment industriels qu'en faisant passer le sulfate d'alumine à l'état de sel double par l'addition d'un sel de potasse ou d'ammoniaque.

ALUNS.

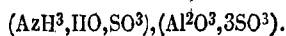
Les bases salifiables, qui sont représentées par les formules $MO-M^2O^3$, peuvent, en se combinant à l'acide sulfurique, former deux classes de sulfates neutres qui ont pour composition générale : $MO,SO^3-M^2O^3,3SO^3$.

Exemples :

KO,SO^3 ;	$Fe^2O^3,3SO^3$;
NaO,SO^3 ;	$Al^2O^3,3SO^3$;
MnO,SO^3 ;	$Cr^2O^3,3SO^3$;
FeO,SO^3 ;	$Mn^2O^3,3SO^3$.

On donne le nom d'*aluns* aux sulfates doubles formés par les combinaisons d'un sulfate de la première classe avec un sulfate de la seconde; ainsi l'alun d'alumine et de potasse sera formé de $(KO,SO^3),(Al^2O^3,3SO^3)$; l'alun de fer et de potasse sera $(KO,SO^3),(Fe^2O^3,3SO^3)$; l'alun de potasse et de chrome sera représenté par $(KO,SO^3),(Cr^2O^3,3SO^3)$.

Un alun ne contient pas nécessairement du sulfate de potasse; ce sel peut être remplacé par un sulfate formé par une base à un équivalent d'oxygène comme le sulfate de soude NaO,SO^3 , et même par le sulfate d'ammoniaque: ainsi l'alun que l'on nomme alun ammoniacal a pour formule:



Les aluns cristallisent tous en cubes ou en octaèdres.

Tous les aluns contiennent le même nombre d'équivalents d'eau, qui s'élève à 24. Les aluns à base d'ammoniaque font seuls exception; ils cristallisent avec 25 équivalents d'eau (Pelouze). Ce fait s'explique facilement; on se rappelle, en effet, que tous les sels ammoniacaux formés par les oxacides contiennent un équivalent d'eau qui est nécessaire à leur existence; le sulfate d'ammoniaque n'est pas AzH^3,SO^3 , mais bien AzH^3,HO,SO^3 ; on comprend alors que le sulfate d'ammoniaque AzH^3 ,

HO,SO³ en formant des aluns, augmente d'un équivalent la quantité d'eau contenue ordinairement dans cette classe de sels.

ALUN DE POTASSE. (KO,SO³), (Al²O³, (SO³)³), 24HO.

Ce sel est blanc, sa saveur est astringente, et sa réaction acide. Sa densité est représentée par 1,71.

D'après M. Poggiale :

100 p. d'eau à	0°	dissolvent	3,29	parties d'alun.
—	à 10°	—	9,52	—
—	à 30°	—	22,00	—
—	à 60°	—	31,00	—
—	à 70°	—	90,00	—
—	à 100°	—	357,00	—

L'alun, exposé à l'air, s'effleurit lentement. Il peut cristalliser en octaèdres ou en cubes. Une solution concentrée d'alun dans l'eau bouillante laisse déposer des cristaux octaédriques. L'alun cubique tend surtout à se former sous l'influence d'un excès d'alumine et à une température qui n'excède pas 40 à 50°. En dissolvant de l'alun octaédrique dans de l'eau à 40 ou 45°, ajoutant de la potasse jusqu'à ce que le précipité cesse de se dissoudre en totalité, et faisant cristalliser à une douce chaleur la liqueur filtrée, on obtient de l'alun cubique exempt de fer et aussi pur que celui qu'on retire de l'alunite.

L'alun cubique paraît avoir la même composition que l'alun octaédrique, et lorsqu'on le dissout dans l'eau froide, il se dépose par l'évaporation spontanée des cristaux d'alun octaédrique. Souvent ces deux formes se combinent, et les plans du cube remplacent les angles solides de l'octaèdre.

L'alun soumis à l'action de la chaleur entre en fusion à la température de 92°; refroidi dans cet état, il conserve sa transparence, on le nomme alors *Alun de roche* : en continuant à le chauffer, il perd de l'eau, se boursoufle beaucoup et forme une espèce de champignon volumineux et opaque, employé en médecine, comme caustique, sous le nom d'*Alun calciné*.

L'alun, maintenu à 100°, perd d'abord 10 équivalents d'eau, d'après M. Hertwig; à une température de 120, il dégage de nouveau 9 équivalents d'eau; on obtient ainsi de l'alun retenant 5 équivalents d'eau. Ce corps peut supporter une température de 160° sans se déshydrater de nouveau. Porté à 180°, il perd 4 équivalents d'eau; il reste alors un sel à un équivalent d'eau, qui dégage encore 1/2 équivalent d'eau à 200°. L'alun desséché, à 200°, retient donc 1/2 équivalent d'eau.

L'alun, dissous dans l'acide sulfurique concentré et bouillant, se précipite par le refroidissement avec trois équivalents d'eau seulement.

Si on chauffe l'alun à une température élevée, on le décompose com-

plètement. Le résidu de cette décomposition est un mélange d'alumine et de sulfate de potasse. A une chaleur très intense, le sulfate de potasse est lui-même décomposé par l'alumine, et le résidu est formé alors d'alumine et de potasse.

Un mélange d'alun et de charbon donne, par la calcination, un pyrophore dont nous avons parlé en traitant du sulfate de potasse.

Préparation.

Il existe à Pouzzole, près de Naples, une pierre qui contient de l'alun tout formé; on la pulvérise et on la soumet à l'action de l'eau : les li-
queurs laissent déposer par l'évaporation des cristaux octaédriques d'alun.

La production naturelle de l'alun peut se comprendre facilement. On rencontre dans les mêmes localités des pyrites de fer et des roches feldspathiques qui contiennent de la potasse. Les pyrites, au contact de l'air, se transforment en sulfate de fer et en sulfate d'alumine acide; ce dernier sel réagit par son acide sur les roches feldspathiques, produit du sulfate de potasse, qui s'unit au sulfate d'alumine et forme l'alun.

On trouve encore en Italie, à la Tolfa, près de Civita-Vecchia, une pierre qui porte le nom de *Pierre d'alun* ou *Alumite*, et qui peut être représentée dans sa composition par de l'alun ordinaire, combiné à un excès d'alumine hydratée. Lorsqu'on soumet cette pierre à une légère calcination, on déshydrate environ les deux tiers de l'alumine qu'elle contient, et l'on rend cet excès de base insoluble. La chaleur doit être ménagée; car une température trop élevée décomposerait complètement l'alun. La pierre d'alun, ainsi calcinée, est abandonnée à l'air, où elle se désagrège; on la traite ensuite par l'eau; les liqueurs, convenablement évaporées, donnent de l'alun pur, que l'on nomme *Alun de Rome*. Cet alun a presque toujours une teinte rougeâtre, qui est due à la présence du peroxide de fer, mais qui, se trouvant à l'état insoluble, ne peut nuire dans l'application de l'alun à la teinture. Il est cristallisé en cubes opaques; sa dissolution, portée au-dessus de 40°, laisse déposer une très petite quantité d'alun basique, et on en retire par l'évaporation des cristaux octaédriques d'alun ordinaire.

Fabrication de l'alun au moyen des schistes alumineux.

La plus grande partie de l'alun que l'on trouve en France, en Allemagne et en Angleterre, s'extrait d'un schiste alumineux contenant du sulfure de fer et des matières bitumineuses; le sulfure de fer exposé à l'air se transforme en sulfate de fer et en acide sulfurique, comme l'exprime l'équation suivante: $\text{FeS}^2 + \text{O}^7 = \text{FeO},\text{SO}^3 + \text{SO}^3$. Cette oxidation se produisant en présence de schistes qui contiennent de l'alumine, donne naissance à des mélanges de sulfate de fer et de sulfate d'alumine: $3\text{FeS}^2 + \text{Al}^2\text{O}^3 + \text{O}^{21} = 3(\text{FeO},\text{SO}^3) + \text{Al}^2\text{O}^3,3\text{SO}^3$.

Certaines espèces de schistes, exposées à l'air, se transforment spontanément en sulfate. On en forme des tas de 60 mètres environ de longueur sur 14 de largeur et 2 de hauteur. Ces tas reposent sur un sol argileux ; ils sont recouverts par un toit et quelquefois même exposés à l'air libre. Ce n'est qu'au bout d'un an au moins que l'oxidation des pyrites est complète. Pour reconnaître l'état de décomposition de la masse, on en éprouve une petite quantité par l'eau et on essaie la dissolution. Si l'on voyait que l'oxidation devint trop rapide, et que la masse prit feu, on y ajouterait de nouvelles quantités de pyrite ; quand elle se fait au contraire avec trop de lenteur, on y met le feu au moyen de canaux ménagés sous le tas. Lorsque la combustion est achevée, la masse n'occupe plus que la moitié environ de sa hauteur primitive : il ne reste plus qu'à la soumettre à la lixiviation.

En Picardie, où il existe des gîtes nombreux et puissants de schistes alumineux, connus sous le nom de *terre noire* ou *endre noire*, on en fait des tas qu'on expose à l'air libre et qu'on remue de temps en temps à la pelle, en prenant la précaution d'éteindre le feu, s'il apparaissait sur quelque partie ; la masse est ensuite soumise à un lessivage méthodique qui fournit des liqueurs à 20° de l'aréomètre et qu'on évapore jusqu'à ce qu'elles marquent 49 ou 50° à chaud. A ce moment, on les coule dans des caisses où elles se prennent en *magma*. Avant d'atteindre ce terme la dissolution laisse cristalliser par le refroidissement une grande quantité de sulfate de fer (vitriol vert).

Le résidu de la *endre noire*, après avoir été lessivé, est abandonné au contact de l'air, où il se dessèche. Un ouvrier en fait un petit tas auquel il met le feu et entretient la combustion en ajoutant chaque jour de nouvelles quantités de résidus. Il donne au tas une hauteur d'un mètre environ sur une longueur de 40 à 50 mètres. La combustion convertit une grande partie du fer en sesqui-oxide, qui colore la masse en jaune sale. Une nouvelle lixiviation fournit des liqueurs riches en sulfate d'alumine contenant encore du sulfate de sesqui-oxide et de protoxide de fer. Ces liqueurs, concentrées au même degré que les dissolutions précédentes, fournissent le *magma rouge* qui sert à préparer l'alun comme le magma précédent (1).

Dans plusieurs localités, les schistes alumineux sont immédiatement soumis à un grillage qui rend leur oxidation plus rapide. Pour faire ce grillage, on mêle les schistes avec de la houille ; lorsqu'ils ne contiennent pas assez de bitume pour être inflammables ; on en forme des tas très étendus en surface, et l'on y met le feu sur différents points. On doit chercher dans ce grillage à produire une chaleur continue, mais lente ; une température trop élevée décomposerait les sulfates de fer et d'alumine.

(1) 100 kil. de terre noire de Picardie fournissent, en général, 250 kil. de magma ou 125 kil. d'alun.

Lorsque la calcination est complète, le tas a diminué environ de moitié; il est devenu très poreux à l'intérieur, et l'air peut facilement y pénétrer pour oxider les sulfures qui ne sont pas encore sulfatisés.

La masse étant une fois refroidie, on la traite par l'eau dans des réservoirs construits en pierre; les eaux sont ensuite évaporées dans des chaudières en cuivre. Lorsque les liqueurs contiennent une grande quantité de sulfate de fer, on doit séparer une partie de ce sel par cristallisation; les dissolutions sont évaporées jusqu'à ce qu'elles aient atteint une densité de 1,4; on les verse ensuite dans un cristalliseur en pierre. Quand le sulfate de fer s'est déposé, on décante la liqueur, et on la mêle avec un sel de potasse qui, en s'unissant au sulfate d'alumine, forme l'alun; cette opération porte le nom de *brevetage*. Le chlorure de potassium doit être préféré au sulfate, parce qu'il change les sulfates de protoxide et de sesqui-oxide de fer en protochlorure et en sesqui-chlorure de fer, qui sont très solubles.

L'alun qui se précipite est coloré en brun verdâtre par la présence des sels de fer; on le lave à l'eau froide ou on le laisse égoutter, puis on le fait dissoudre dans de l'eau bouillante; cette dissolution se fait dans une cuve en plomb; quand l'eau est saturée d'alun, on la coule dans des cristalliseurs en bois que l'on nomme *masses*, qui sont construits avec de fortes douves en bois bien ajustées les unes contre les autres et maintenues par des cercles en fer. La dissolution d'alun forme en se refroidissant une croûte cristalline qui se dépose contre les parois du cristalliseur. Après huit ou dix jours, on enlève les cercles en fer et les douves, et l'on trouve une masse d'alun ayant la forme du cristalliseur: on perce cette masse avec un pic, afin de laisser écouler l'eau-mère.

Il existe dans quelques contrées des schistes assez riches en matières organiques pour être employés comme combustibles, et qui laissent une cendre avec laquelle on peut préparer de l'alun sans qu'il soit utile d'y ajouter un sel de potasse.

En Silésie, on se sert de cendres de houilles alumineuses pour faire de l'alun.

Fabrication de l'alun avec les argilles.

On fabrique quelquefois l'alun en traitant par l'acide sulfurique l'argile préalablement calcinée. Cette calcination a pour but de peroxyder le fer qui se trouve dans l'argile et de le rendre moins soluble dans l'acide sulfurique.

Le sulfate d'alumine ainsi obtenu est précipité par le sulfate de potasse; il se forme de l'alun brut que l'on purifie par la même méthode que l'alun produit avec les schistes alumineux.

Usages.

L'alun est employé dans les fabriques de toiles peintes comme mordant, dans la préparation des peaux de mouton, le collage du papier, la clarification des liquides : l'alun que l'on destine à la teinture peut être essayé avec le cyanoferrure de potassium ; si ce sel est pur, sa dissolution ne doit pas donner de précipité bleu quand on la traite par le cyanoferrure de potassium.

ALUN BASIQUE.

Lorsqu'on fait bouillir une dissolution d'alun avec de l'alumine en gelée, il se précipite un composé cristallin qui a reçu le nom d'*alun basique*. Ce sel a pour formule : $(\text{K}, \text{SO}^3), (\text{Al}^2\text{O}^3, \text{SO}^3)^3, 9\text{HO}$; il présente la même composition que la pierre d'alun (Alunite) qui sert à préparer l'alun de Rome.

ALUN D'AMMONIAQUE. $(\text{Al}^2\text{O}^3, (\text{SO}^3)^3), (\text{AzH}^3, \text{HO}, \text{SO}^3), 24\text{HO}$.

On obtient directement l'alun ammoniacal en unissant le sulfate d'ammoniaque au sulfate d'alumine ; ce sel cristallise en octaèdres comme l'alun de potasse, avec lequel il est isomorphe.

Lorsqu'on le calcine, il laisse un résidu d'alumine parfaitement pure (M. Gay-Lussac).

Les propriétés générales, la solubilité et les usages de l'alun d'ammoniaque, sont les mêmes que ceux de l'alun à base de potasse. On le distingue de ce dernier sel par le dégagement d'ammoniaque qu'il produit lorsqu'on le mêle avec une base alcaline.

SILICATES D'ALUMINE.

Les combinaisons de silice et d'alumine sont très abondamment répandues dans la nature.

Les minéraux qui ont reçu les noms de *disthène* ou *cyanite*, *andalousite*, *macle*, *sillimanite*, sont des silicates d'alumine anhydres, qui peuvent être représentés par la formule $(\text{Al}^2\text{O}^3)^3, (\text{SiO}^3)^2$. La staurotite est un autre silicate anhydre : $(\text{Al}^2\text{O}^3, \text{Fe}^2\text{O}^3)^2, \text{SiO}^3$.

Les hydrosilicates d'alumine sont très nombreux, et comprennent la *fahlunite*, l'*halloysite*, les *kaolins*, les *argiles*, etc.

L'histoire des silicates d'alumine simples ou combinés à d'autres silicates, constitue une des branches les plus importantes et les plus étendues de la minéralogie ; nous ne pourrions examiner avec détail ces nombreux composés sans sortir des limites que nous impose cet ouvrage.

Nous ferons connaître seulement les principales propriétés des argiles et des feldspaths, qui jouent un grand rôle dans la fabrication des poteries.

FELDSPATH.

Les minéralogistes comprennent sous la dénomination générale de feldspath, des minéraux qui sont formés par la combinaison du silicate d'alumine avec différents silicates.

M. Dufrénoy partage les feldspaths en quatre classes :

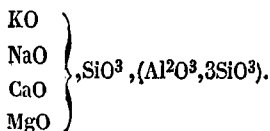
1° Les feldspaths à base de potasse, $(\text{KO}, \text{SiO}^3), (\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{SiO}^3)$ (feldspath proprement dit, ou *orthose*) ;

2° Les feldspaths à base de soude (*albite*), $(\text{NaO}, \text{SiO}^3), (\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{SiO}^3)$;

3° Les feldspaths à base de lithine (*pétalite*, *triphane*), $(\text{LiO}, \text{SiO}^3), (\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{SiO}^3)$;

4° Les feldspaths à base de chaux (*labradorite*, *anorthite*), $(\text{CaO}, \text{SiO}^3), (\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{SiO}^3)$.

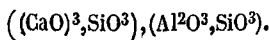
Il arrive souvent que dans les feldspaths une partie de la base alcaline est remplacée par de la chaux, de la magnésie ; ainsi la formule la plus générale du feldspath orthose serait :



L'orthose, que l'on nomme ordinairement *feldspath*, *pétunzé*, *adulaire*, *orthoclase*, cristallise en prismes obliques rhomboïdaux ; sa densité est de 2,5, elle raye le verre, elle entre en fusion au feu du four à porcelaine, et donne un verre qui est toujours laiteux.

L'orthose est employée pour préparer la porcelaine, dont elle forme la couverture ; elle est rarement pure, et se trouve ordinairement mêlée à du quartz.

Le grenat est un silicate double d'alumine et de chaux basique, qui a pour formule :



KAOLIN.

Les kaolins à l'état brut sont des minéraux friables, souvent très blancs, qui donnent avec l'eau une pâte courte.

Ils sont en général formés de grains de quartz ou de sable, de petits fragments de silicates à diverses bases, et d'une argile kaolinique qui en forme la partie essentielle.

Lorsqu'on enlève aux kaolins, par des lavages, les substances étrangères qu'ils contiennent, on obtient une argile kaolinique présentant une composition constante, et qui, d'après les analyses de MM. Brongniart et Malaguti, peut être représenté par la formule $\text{SiO}^3, \text{Al}^2\text{O}^3, 2\text{HO}$.

Les expériences de M. A. Brongniart ont démontré que les kaolins

proviennent de la décomposition des roches feldspathiques qui se sont transformées en silicates de potasse solubles dans l'eau, et en silicate d'alumine basique qui constitue le kaolin.

M. Brongniart a observé, dans certaines carrières, des transformations successives du feldspath transparent en feldspath opaque, friable, et enfin en kaolin terreux. Il a trouvé des cristaux de feldspath changés complètement en kaolin, et il est parvenu conjointement avec M. Malaguti à décomposer le feldspath en le soumettant à l'influence de l'électricité.

Il existe en France, dans les environs de Saint-Yrieix, près Limoges, un gîte de kaolin, qui sert à alimenter un grand nombre de manufactures de porcelaine.

ARGILES.

Les argiles se trouvent en général à la base des formations sédimentaires, entre le grès et les calcaires.

On donne le nom d'*argiles* à des substances éminemment plastiques lorsqu'elles sont imbibées d'eau.

Les argiles étant débarrassées par des lavages des substances étrangères qu'elles contiennent, peuvent être représentées par un silicate d'alumine de composition très variable, renfermant de 18 à 39 p. 100 d'alumine, 46 à 67 p. 100 de silice, et 6 à 19 p. 100 d'eau.

Les argiles contiennent ordinairement des matières étrangères, telles que des débris de roches feldspathiques, du quartz, des pyrites, du carbonate de chaux, des traces de substances organiques, de la silice libre, etc.

La proportion de potasse contenue dans les argiles peut s'élever, d'après M. Mitscherlich, jusqu'à 4 p. 0/0.

M. Brongniart divise les argiles en deux variétés principales : l'*argile plastique* et l'*argile figuline*.

L'argile plastique se trouve tantôt à la base des terrains tertiaires, tantôt dans la formation néocomienne, tantôt dans les formations carbonifères; elle est infusible à une température de 129° (Wedg.). Son extrême plasticité sert à la désigner. Elle forme la base des poteries de grès, des pâtes de faïences fines.

L'argile figuline est moins tenace que l'argile plastique; elle contient au maximum de 5 à 6 p. 0/0 de chaux; elle prend une teinte rouge sous l'influence d'une température élevée; elle se rapproche des marnes par sa composition. Elle est employée dans la fabrication des faïences communes, des terres cuites, des briques, etc.

L'argile, dans son contact avec l'eau, paraît grasse; mais elle se délaie ensuite et forme une pâte liante et ductile; cette propriété fait employer l'argile dans la confection des poteries. Soumise à la calcination, elle perd

son eau, se fendille, éprouve un retrait considérable, et devient assez dure pour faire feu au briquet.

Si l'argile était entièrement pure, elle serait infusible aux températures les plus élevées qu'on peut produire dans les fourneaux; mais la chaux, la potasse et l'oxide de fer qu'elle contient toujours lui donnent de la fusibilité.

Les acides azotique et chlorhydrique agissent assez lentement sur les argiles, et dissolvent l'alumine: l'acide sulfurique au contraire les attaque rapidement.

Certaines argiles, après avoir été légèrement chauffées, sont plus facilement attaquées par les acides que lorsqu'elles sont crues. Mais quand on les calcine plus fortement, elles deviennent presque inattaquables.

Quand une argile a été soumise à l'action d'un acide qui lui a enlevé une certaine dose d'alumine, et qu'on la traite ensuite par une dissolution étendue de potasse, on dissout une quantité de silice proportionnelle à celle de l'alumine qui a été dissoute. L'argile se comporte donc ici comme un véritable silicate d'alumine.

Les dissolutions alcalines très étendues sont sans action sur les argiles; mais les alcalis calcinés avec les argiles donnent naissance à des silicates et à des aluminates alcalins, solubles dans les acides.

Quelques minéralogistes, et principalement M. Mitscherlich, admettent que l'argile tire son origine du feldspath, dont la décomposition aurait été déterminée par l'action des pyrites. Cette décomposition doit avoir été faite loin des terrains où se rencontrent actuellement les argiles; en effet, les kaolins se trouvent toujours près des roches feldspathiques, tandis que les argiles sont en général déposées en amas dans des terrains de sédiment, éloignés des feldspaths.

MARNES.

Les marnes sont des matières terreuses, essentiellement composées d'argile, de carbonate de chaux et de silice, dans des proportions très variables. Elles sont employées dans la fabrication des faïences et des terres cuites. Elles font effervescence avec les acides, donnent avec l'eau une pâte courte, et sont plus ou moins fusibles.

On les distingue en *marnes argileuses*, *marnes calcaires*, *marnes limoneuses*.

Les marnes ayant la propriété de se déliter à l'air, servent dans l'agriculture pour diviser les terres trop argileuses; elles fournissent en outre à la terre l'élément calcaire utile à la végétation.

OCRES.

On donne le nom d'ocres à des argiles colorées par de l'hydrate de peroxide de fer; l'ocre rouge n'est autre chose que de l'ocre jaune cal-

cinée : on rencontre cependant quelquefois des ocres rouges naturelles.

La composition des ocres est très variable : les ocres de Saint-Georges, de Saint-Amand, contiennent, d'après M. Berthier, de 23 à 26 p. 100 d'oxide de fer.

La terre d'ombre est un hydrate de peroxide de fer, mélangé à des proportions variables d'argile et d'hydrate de peroxide ou de sesqui-oxide de manganèse.

TERRE A FOULON.

On emploie, dans le dégraissage des laines et des draps, une argile qui porte le nom de *terre à foulon* ; avant d'être appliquée à cet usage, la terre à foulon est soumise à un lavage, qui la débarrasse des cailloux qu'elle contient ordinairement.

En mettant de la terre à foulon sur un drap graissé que l'on passe ensuite au cylindre, l'argile absorbe par sa capillarité toute la matière grasse du drap.

GLUCINIUM.

Ce métal a été obtenu par M. Wœhler, en décomposant le chlorure de glucinium par le potassium. On le désigne quelquefois sous le nom de *Glucium* et de *Beryllium*.

Le glucinium ressemble beaucoup à l'aluminium ; il ne s'oxide pas à l'air, et ne décompose pas l'eau même bouillante. Il brûle dans l'oxigène avec un vif éclat, comme l'aluminium.

OXIDE DE GLUCINIUM. — GLUCINE. Gl_2O^3 .

La glucine a été découverte par Vauquelin en 1797. On la retire en général de l'émeraude et particulièrement de l'émeraude de Limoges, qui doit être considérée comme un silicate double de glucine et d'alumine basique $(\text{Gl}^2\text{O}^3, \text{SiO}^3), (\text{Al}^2\text{O}^3, \text{SiO}^3)$ contenant en outre de la chaux, du chrome et du fer.

Pour préparer la glucine, on réduit l'émeraude en poudre fine, et on la calcine avec trois fois son poids de potasse caustique. La masse est reprise par l'acide chlorhydrique, et la liqueur est évaporée à siccité ; on sépare ainsi une grande quantité de silice. En ajoutant ensuite un excès de carbonate d'ammoniaque dans la liqueur filtrée, on précipite la chaux, l'alumine et les oxides de chrome et de fer, tandis que la glucine reste en dissolution à l'état de pureté,

M. Berthier a proposé la méthode suivante pour obtenir la glucine complètement exempte d'alumine : les bases terreuses sont d'abord précipitées par l'ammoniaque ; le précipité est traité par une dissolution con-

centrée de potasse qui dissout les terres et laisse le peroxide de fer. La dissolution est saturée par l'acide chlorhydrique, puis décomposée par l'ammoniaque; il se forme un précipité de glucine et d'alumine que l'on traite par de l'acide sulfureux; les deux oxides se dissolvent; en faisant ensuite bouillir la liqueur, toute l'alumine se précipite tandis que la glucine reste en dissolution dans l'excès de carbonate d'ammoniaque: une ébullition suffisante détermine ensuite le dépôt du carbonate de glucine: ce dernier sel, soumis à la calcination, donne la glucine pure.

La glucine présente une grande ressemblance avec l'alumine; elle est blanche, insoluble dans l'eau, infusible. Sa densité est de 2,9: elle se dissout dans les alcalis fixes. Cette dissolution étendue d'eau laisse déposer complètement la glucine quand on la fait bouillir pendant un certain temps.

La glucine, exposée à l'air, se carbonate; ce que ne fait pas l'alumine.

Elle décompose à chaud les sels ammoniacaux et se substitue à l'ammoniaque.

CARACTÈRES DES SELS DE GLUCINE.

Les sels de glucine ont une saveur douce et astringente. Ils sont précipités par la potasse, la soude et les carbonates alcalins; le précipité est soluble dans un excès de ces réactifs.

La propriété caractéristique des sels de glucine est de former avec l'ammoniaque un précipité blanc, gélatineux, soluble dans un excès de carbonate d'ammoniaque; on peut ainsi les distinguer des sels d'alumine qui, sous l'influence du carbonate d'ammoniaque, donnent un précipité insoluble dans un excès de réactif. Le cyanoferrure de potassium ne précipite pas les sels de glucine.

Les sels de glucine ne forment pas d'alun quand on les traite par le sulfate de potasse; ils ne deviennent pas bleus comme les sels d'alumine lorsqu'on les calcine avec l'azotate de cobalt.

CHLORURE DE GLUCINIUM. Gl^2Cl^3 .

Ce chlorure ressemble au chlorure d'aluminium, et on le prépare d'une manière semblable. Il est blanc, fusible, volatil, déliquescent; sa dissolution se décompose par l'évaporation en acide chlorhydrique et en glucine. Le chlorure de glucinium cristallise avec 12 équivalents d'eau.

SULFURE DE GLUCINIUM. Gl^2S^3 .

Le glucinium s'enflamme dans la vapeur de soufre, et produit une masse grise, agglutinée, qui a pour formule Gl^2S^3 . Le sulfure de glucinium hydraté se prépare en versant un sulphydrate de sulfure alcalin dans du

chlorure de glucinium; il se dégage de l'acide sulfhydrique, et on voit se précipiter une matière blanche, gélatineuse, qui paraît être du sulfure de glucinium hydraté.

SULFATE DE GLUCINE. $\text{Gl}^2\text{O}^3, (\text{SO}^3)^3, 12\text{HO}$.

Ce sel cristallise en gros octaèdres, très solubles, qui contiennent 12 équivalents d'eau. Il existe plusieurs sulfates basiques de glucine.

CARBONATE DE GLUCINE. $\text{Gl}^2\text{O}^3, \text{CO}^2, 5\text{HO}$.

On obtient ce sel basique par précipitation; il est soluble dans un excès de carbonate alcalin.

Les principaux minéraux qui contiennent la glucine sont :

L'émeraude, le béryl, l'aigue-marine ($\text{Gl}^2\text{O}^3, \text{SiO}^3, (\text{Al}^2\text{O}^3, \text{SiO}^3)$; l'eucrase ($\text{Gl}^2\text{O}^3)^2, \text{SiO}^3, (\text{Al}^2\text{O}^3)^2, \text{SiO}^3$, la cymophane ou chrysobéryl, qui est composé d'un équivalent de glucine et de 3 équivalents d'alumine et qui contient en outre de petites quantités de protoxide de fer et d'acides silicique et titanique.

La couleur verte de l'émeraude est due à des traces d'oxide de chrome.

ZIRCONIUM.

Klaproth a découvert en 1789 la zircone (oxide de zirconium) dans une pierre précieuse de l'île de Ceylan, nommée *Zircon*, qui est un silicate de zircone ($\text{Zr}^2\text{O}^3, \text{SiO}^3$); il a trouvé plus tard la zircone dans l'*Hya-cinthe*, minéral transparent et d'un rouge foncé, qui présente la même composition que les zircons.

Le zirconium se présente sous la forme d'une poudre noire, qui devient brillante sous le brunissoir; il ne conduit pas l'électricité, et il entre difficilement en fusion. Chauffé au contact de l'air, il s'enflamme bien au-dessous du rouge, et se transforme en oxide de zirconium. Le nitre ou le chlorate de potasse ne l'oxident que lentement, même à la température rouge. Il est au contraire oxidé rapidement lorsqu'on le chauffe avec des alcalis libres ou carbonatés, ou même avec du borax.

Les acides chlorhydrique, sulfurique, azotique et l'eau régale n'attaquent pas sensiblement le zirconium; l'acide fluorhydrique est le seul acide qui le dissolve rapidement. On prépare le zirconium en chauffant au rouge dans un creuset de fer le fluorure double de zirconium et de potassium avec du potassium; il se forme du fluorure de potassium et du zirconium métallique. La masse est traitée par l'eau; mais le zirconium ayant la propriété de rester en suspension dans ce liquide, se laisse

laver difficilement. On doit ajouter à l'eau de lavage une certaine quantité de chlorhydrate d'ammoniaque, qui détermine le dépôt du zirconium; ce métal est ensuite débarrassé du chlorhydrate d'ammoniaque par des lavages à l'alcool.

ZIRCONÉ , OXIDE DE ZIRCONIUM. Zr_2O_3 .

On ne connaît jusqu'à présent qu'une seule combinaison de zirconium et d'oxygène , à laquelle on donne le nom de *Zircone*.

Cette base s'extrait ordinairement des hyacinthes qui se trouvent en abondance dans les sables du ruisseau d'Expailly (Haute-Loire).

On calcine les hyacinthes au creuset d'argent avec trois fois leur poids de potasse. La masse est reprise par l'acide chlorhydrique, et soumise à une évaporation à sec pour séparer la silice. Le résidu est traité par l'eau, qui dissout les chlorures de zirconium et de fer. On précipite le peroxide de fer et la zircone par l'ammoniaque, et on traite ensuite ces oxides par l'acide oxalique, qui dissout l'hydrate de sesqui-oxide de fer, et laisse la zircone à l'état d'oxalate insoluble. Ce dernier sel soumis à la calcination donne la zircone pure. M. Wöhler a indiqué un autre procédé, qui consiste à mêler avec du sucre la poudre de zircone réduite à un grand état de ténuité, à carboniser ce mélange dans un creuset, et à le soumettre à un courant de chlore, à une température rouge, dans un tube de porcelaine. Il se produit du chlorure de silicium qui se dégage en raison de sa grande volatilité, et du chlorure de zirconium qui se condense dans les parties du tube les moins chaudes. On dissout ce dernier chlorure dans l'eau, et on en précipite la zircone par l'ammoniaque.

La zircone est blanche, insipide, inodore, insoluble dans l'eau; lorsqu'on la chauffe, elle devient très dure, et peut alors rayer le verre.

La zircone, calcinée au rouge, produit un vif dégagement de lumière, et devient insoluble dans les acides, excepté toutefois dans l'acide sulfurique concentré; elle est légèrement soluble dans le carbonate d'ammoniaque, et dans les bicarbonates alcalins.

CARACTÈRES DES SELS DE ZIRCONÉ.

Les sels de zircone ont une saveur astringente, sans arrière-goût métallique.

Potasse. — Précipité blanc insoluble dans un excès de réactif.

Ammoniaque. — Même réaction.

Carbonates et bicarbonates de potasse, de soude et d'ammoniaque. — Précipité blanc un peu soluble dans un excès de réactif.

Sulfate de potasse. — Une dissolution concentrée de ce sel produit au bout de quelque temps un précipité blanc, peu soluble dans l'eau et les

acides quand il s'est formé à chaud. Cette propriété distingue surtout la zircone des autres terres.

Cyanoferrure de potassium. — Pas de précipité.

Cyanoferride de potassium. — Pas de précipité.

Sulphhydrate d'ammoniaque. — Précipité blanc d'hydrate de zircone.

Acide sulfhydrique. — Pas de précipité.

Les sels de zircone présentent une certaine analogie avec ceux d'alumine; toutefois la zircone diffère de l'alumine en ce qu'après avoir été précipitée par l'ammoniaque, elle est insoluble dans un excès de potasse, et soluble dans les bicarbonates alcalins. L'infusion de noix de galle produit un précipité jaune dans les sels de zircone.

THORIUM OU THORINIUM.

Ce métal a été découvert par M. Berzélius, dans le minéral appelé *thorite*, qui contient 57 p. 0/0 de thorine (oxide de thorinium), et en outre de la silice, de la chaux, de la magnésie, des oxides de fer, de manganèse, d'uranium, de plomb, d'étain.

On prépare le thorinium en décomposant par le potassium le chlorure de thorinium, ou le fluorure double de thorinium et de potassium.

Ce métal présente une grande analogie avec l'aluminium; il n'est oxidé, ni dans l'eau froide, ni dans l'eau chaude; il prend feu au-dessous du rouge, et brûle avec un vif éclat. Il est attaqué assez lentement par les acides; mais l'acide fluorhydrique le dissout avec facilité; les alcalis n'exercent aucune action sur lui.

Le thorinium ne s'unit qu'en une seule proportion avec l'oxigène pour former la thorine.

THORINE. — OXIDE DE THORINIUM. ThO.

Pour séparer la thorine des autres bases avec lesquelles elle est mélangée, on profite de la propriété que possède le sulfate de thorine d'être moins soluble à chaud qu'à froid; lorsqu'on fait bouillir une dissolution contenant du sulfate de thorine, on voit ce sel se précipiter en une masse blanche, molle et peu compacte. Ce sulfate, calciné fortement, donne de la thorine pure.

La thorine est blanche, insoluble dans l'eau; c'est le plus pesant de tous les oxides terreux; son poids spécifique est de 9,402; elle se combine avec l'eau, et forme un hydrate (ThO,HO), qui est insoluble dans les alcalis, soluble dans les carbonates alcalins et dans tous les acides; toutefois la thorine calcinée cesse d'être soluble dans les acides, excepté dans l'acide sulfurique.

CARACTÈRES DES SELS DE THORINE.

Les sels de thorine sont incolores ; leur saveur est astringente.

Potasse. — Précipité blanc gélatineux, insoluble dans un excès de réactif, ne se colorant pas à l'air.

Ammoniaque. — Même réaction.

Carbonates de potasse, de soude et d'ammoniaque. — Précipité blanc, soluble dans un excès de réactif, surtout quand la dissolution des carbonates est très concentrée.

Phosphate de soude, acide oxalique, cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc.

Cyanoferride de potassium. — Pas de précipité.

Sulfate de potasse. — Ce sel précipite la thorine à l'état de sulfate double de thorine et de potasse, surtout lorsque le sulfate de potasse est ajouté en excès.

Sulphhydrate d'ammoniaque. — Précipité blanc d'hydrate de thorine.

Acide sulfhydrique. — Pas de précipité.

La thorine se distingue des autres terres par les caractères suivants :

1° Son sulfate est moins soluble à chaud qu'à froid ;

2° Elle diffère de l'alumine et de la glucine en ce qu'elle est insoluble dans la potasse ;

3° On la distingue de l'yttria par la propriété qu'elle possède de former un sulfate double, insoluble dans une dissolution saturée de sulfate de potasse ;

4° Elle diffère de la zirconie en ce que ses dissolutions sont précipitées en blanc par le cyanoferrure de potassium ; tandis que les dissolutions de zirconie ne sont pas précipitées par ce réactif ;

5° La thorine se distingue de la magnésie en ce que ses sels, rendus préalablement acides, sont précipités par l'ammoniaque ; la magnésie n'est pas précipitée.

Traitée au chalumeau par le borax ou par le phosphate de soude et d'ammoniaque, la thorine se dissout en petite quantité, et donne un globe limpide, qui devient d'un blanc laiteux en se refroidissant.

 YTTRIUM. — ERBIUM. — TERBIUM.

L'yttrium est à peine connu ; on l'extrait en décomposant le chlorure d'yttrium par du potassium. Il ne s'oxide pas à l'air ; mais à une température élevée, il brûle avec une vive incandescence.

Il ne se combine à l'oxygène qu'en une seule proportion, et forme une base que l'on nomme *yttria*.

YTTRIA. — OXIDE D'YTTRIUM. YO.

Cette base est incolore, d'un blanc de lait après la calcination ; elle se dissout plus lentement dans les acides concentrés que dans les acides étendus : ses dissolutions ont d'abord une saveur franchement sucrée, puis astringente.

L'yttria forme avec l'acide sulfurique un sel incolore, qui cristallise en petits cristaux compactes.

L'azotate d'yttria est blanc et cristallisable.

Le chlorure d'yttrium est déliquescent, et ne paraît pas volatil.

On a donné pendant longtemps le nom d'*Yttria* à un corps dans lequel M. Mosander a découvert récemment deux bases nouvelles : l'*erbine* (oxide d'erbium), la *terbine* (oxide de terbium).

L'yttria impure, c'est-à-dire le mélange d'yttria pure, d'erbine et de terbine, se prépare par la méthode que nous allons décrire.

On trouve en Suède, dans une mine de feldspath, un minéral noir, qui a reçu le nom de *Gadolinite*.

Cette substance est réduite en poudre, et traitée par l'eau régale ; la liqueur, évaporée à sec, laisse précipiter la silice sous forme gélatineuse. On reprend le résidu de l'évaporation par l'eau, et l'on verse dans la dissolution, goutte à goutte, de l'oxalate d'ammoniaque jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. La glucine et l'oxide de fer restent en dissolution. Le précipité se compose d'oxalates de cérium, de lanthane, d'yttria, contenant une trace d'oxalates de manganèse et de chaux. Ces oxalates sont soumis à la calcination et donnent comme résidu un mélange de différentes terres qui est repris par l'acide chlorhydrique. On fait dissoudre, dans la liqueur acide, du sulfate de potasse jusqu'à saturation : ce sel détermine la précipitation des sulfates doubles de cérium et de lanthane. On sépare ces deux sels par filtration ; et la liqueur, précipitée par l'oxalate de potasse, donne de l'oxalate d'yttria qui retient encore des traces de manganèse et de chaux.

Pour enlever l'oxide de manganèse et la chaux, on fait dissoudre l'yttria impure dans de l'acide azotique, on évapore la liqueur à sec, et l'on chauffe légèrement de manière à transformer l'azotate de manganèse en sesqui-oxide insoluble ; la liqueur filtrée est traitée par l'ammoniaque, qui précipite l'yttria et laisse la chaux en dissolution.

CARACTÈRES DES SELS D'YTTRIA.

Potasse. — Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.

Ammoniaque. — Même réaction.

Carbonates et bicarbonates de potasse, de soude et d'ammoniaque. — Précipité blanc, se dissolvant dans un excès de réactif.

Acide oxalique. — Précipité blanc.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc.

Cyanoferride de potassium. — Pas de précipité.

Sulphhydrate d'ammoniaque. — Précipité d'hydrate d'yttria.

Acide sulfhydrique. — Pas de précipité.

Les caractères que nous venons de donner appartiennent au mélange d'oxides d'yttrium, d'erbium et de terbium.

Pour séparer ces trois métaux les uns des autres, on peut employer les méthodes suivantes :

1° On profite de l'inégale affinité de leurs oxides pour les différents acides. Si l'on dissout l'yttria impure dans de l'acide azotique, et que l'on ajoute lentement de l'ammoniaque dans la liqueur en ayant soin de fractionner les précipités, on obtient des corps qui jouissent de propriétés différentes.

Les oxides qui se précipitent en premier lieu deviennent par la calcination d'un jaune foncé, tandis que les derniers restent blancs après la calcination. Les premiers précipités contiennent les oxides d'erbium et de terbium ; les derniers doivent être considérés comme de l'oxide d'yttrium presque pur.

2° On peut aussi employer, d'après M. Mosander, le bi-oxalate de potasse pour séparer les unes des autres ces trois bases, qui se précipitent successivement et dans le même ordre que précédemment, à l'état d'oxalates insolubles.

3° Lorsqu'on agit un mélange d'oxides d'yttrium, de terbium et d'erbium avec de l'acide sulfurique très étendu, l'oxide d'yttrium entre d'abord en dissolution, tandis que les oxides de terbium et d'erbium restent à l'état insoluble. On dissout ces deux derniers oxides dans de l'acide azotique, et l'on sature la liqueur avec du sulfate de potasse. L'oxide d'erbium se précipite à l'état de sel double peu soluble, tandis que l'oxide de terbium reste en dissolution dans la liqueur. Il est alors facile d'isoler ces deux oxides de leurs sels doubles au moyen de la potasse, qui les précipite à l'état d'hydrate.

La terbine forme, avec les acides, des sels dont la saveur est sucrée et astringente; le sulfate et l'azotate cristallisent facilement; ces sels prennent souvent, par la dessiccation, une teinte rouge améthyste : le sulfate de terbium s'effleurit très facilement.

L'erbine, à l'état anhydre, est d'un jaune foncé. Elle se décolore dans un courant d'hydrogène, et reprend sa coloration jaune quand on la chauffe au contact de l'air. Elle forme avec l'acide sulfurique un sulfate cristallisable, incolore, qui ne s'effleurit pas à l'air; ce qui la distingue de la terbine, dont le sulfate est efflorescent.

CÉRIUM. — LANTHANE. — DIDYME.

Le *Cérium* fut découvert en 1809 par MM. Berzelius et Hisinger dans la *cérite* (silicate d'oxide de cérium). Plus tard, on trouva le cérium dans la gadolinite, l'orthite, l'allanite, l'ytthro-cérite, le fluorure de cérium, etc.

En 1839, M. Mosander découvrit dans la *cérite* deux nouveaux métaux, qu'il nomma *Lanthane* et *Didymé*. Ces deux derniers métaux accompagnent toujours le cérium; mais on trouve plus de lanthane dans les gadolinites, et plus de didyme dans les orthites des environs de Stockholm.

Le cérium, le lanthane et le didyme présentent un très grand nombre de propriétés communes, qui rendent leur séparation très difficile.

Le cérium, le lanthane et le didyme forment avec l'oxigène des oxides, qui sont irréductibles par l'hydrogène et le potassium. Le carbone décompose ces oxides, mais produit en même temps des carbures de cérium, de lanthane et de didyme. Pour isoler ces trois métaux, il faut décomposer leurs chlorures anhydres par le potassium.

Le cérium, le lanthane et le didyme se présentent en poudre grise, très réfractaire et fixe, acquérant un certain brillant par le frottement, et d'une grande oxidabilité. Ils décomposent l'eau à 100°; le dégagement d'hydrogène est très rapide. Aussi lorsqu'on a chauffé avec du potassium les chlorures de cérium, de lanthane et de didyme, vaut-il mieux traiter la masse qui en résulte par l'alcool à 90° centésimaux que par l'eau, pour enlever le chlorure de potassium et isoler les métaux à l'état de pureté.

Les sels de cérium, de lanthane et de didyme présentent avec les réactifs ordinaires des caractères qui permettent de distinguer ces sels des autres dissolutions salines, mais qui ne suffisent pas pour les distinguer les uns des autres.

Nous allons reproduire ici les caractères qui avaient été assignés au mélange de ces trois métaux, à l'époque où l'on considérait les dissolutions de cérium comme ne contenant qu'un seul métal.

CARACTÈRES COMMUNS AUX MÉLANGES DE SELS DE CÉRIUM,
DE LANTHANE ET DE DIDYME:

Ces sels sont sucrés et astringents, sans arrière-goût métallique.

Potasse, soude, ammoniacque. — Précipité blanc, volumineux, insoluble dans un excès d'alcali.

Sulfhydrate d'ammoniacque. — Précipité blanc sale, insoluble dans un excès de réactif.

Acide sulfhydrique. — Pas de précipité.

Carbonate de soude et de potasse. — Précipité blanc, volumineux, insoluble dans un excès de carbonate alcalin.

Oxalates et acide oxalique. — Précipité blanc, pulvérulent, insoluble dans l'acide acétique.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc, pulvérulent, qui se forme même dans des dissolutions très étendues.

Cyanoferride de potassium. — Pas de précipité.

Sulfate de potasse. — Précipité blanc, cristallin, à peine soluble dans l'eau. Dans des liqueurs étendues, ce précipité ne se forme qu'après une agitation prolongée.

Les sulfates de lanthane, de cérium et de didyme sont plus solubles à froid qu'à chaud.

M. Mosander a pu récemment opérer la séparation du cérium, du lanthane et du didyme; nous ferons connaître les principales combinaisons formées par ces trois métaux.

OXIDES DE CÉRIUM.

On prépare le protoxide de cérium CeO à l'état d'hydrate, en précipitant par l'ammoniaque caustique le protochlorure de cérium. Cet oxide est blanc au moment de sa précipitation et devient jaune au contact de l'air ou par l'action du chlore. Cette propriété distingue le protoxide de cérium de l'oxide de lanthane, qui reste incolore lorsqu'on le soumet à l'influence du chlore.

Le protoxide de cérium anhydre n'est pas connu à l'état de liberté. Quand on calcine le carbonate de protoxide de cérium, il se dégage un mélange d'acide carbonique et d'oxide de carbone, et le résidu est du sesqui-oxide mêlé de protoxide.

On obtient le sesqui-oxide de cérium anhydre Ce_2O_3 sous forme d'une poudre d'un rouge brique, en décomposant l'azotate de cérium par la chaleur ou en traitant l'hydrate de protoxide par du chlore; mais alors il n'est pas pur et retient toujours du protoxide.

L'acide chlorhydrique concentré ne dissout qu'avec difficulté le sesqui-oxide de cérium qui a subi l'action d'une température élevée, mais cet oxide se dissout rapidement dans l'acide sulfurique concentré et bouillant. La potasse et la soude caustique sont sans action sur lui.

On prépare l'hydrate de sesqui-oxide de cérium sous forme d'un précipité gélatineux, d'un jaune clair, en décomposant par la potasse un sel de sesqui-oxide de cérium.

Le sesqui-oxidé de cérium, soumis à l'influence de l'hydrogène, produit un oxide intermédiaire formé de protoxide et de sesqui-oxide.

CARBURE DE CÉRIUM.

Les oxides de cérium, calcinés avec de l'huile, donnent, selon Laugier, un carbure métallique en poudre noire très pyrophorique. Le tartrate et l'oxalate de protoxide de cérium laissent après leur calcination à l'abri de l'air, un résidu insoluble dans les acides et qui consiste, selon M. Mosander, en carbure de cérium.

SULFURE DE CÉRIUM.

Ce sulfure a été obtenu par M. Mosander; 1° en exposant le carbonate de protoxide de cérium chauffé au rouge, à la vapeur de sulfure de carbone; 2° en chauffant l'oxide de cérium avec du sulfure de potassium. Le premier procédé donne un sulfure léger, d'une couleur rouge de minium; le second fournit un sulfure qui ressemble à l'or mussif pulvérisé.

Le sulfure de cérium se dissout dans l'acide chlorhydrique, en dégageant de l'acide sulfhydrique.

Le sesquisulfure de cérium correspondant au sesquioxide n'est pas connu à l'état de liberté, mais il existe en combinaison avec d'autres sulfures et forme des sulfosels.

SULFATES DE CÉRIUM.

Le sulfate de protoxide de cérium cristallise en petits prismes d'un blanc rosé pâle. Il forme avec le sulfate de potasse un sel double presque insoluble qui peut même servir à doser le cérium et qui a pour formule: $(\text{CeO}, \text{SO}^3), (\text{KO}, \text{SO}^3)$. Quand on chauffe à l'air libre le sulfate de protoxide de cérium, il laisse un résidu pulvérulent d'un rouge de brique foncé qui est un sous-sulfate de sesqui-oxide de cérium.

Le sulfate neutre de sesqui-oxide $\text{Ce}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3$, est d'un jaune citron. Il forme avec le sulfate de potasse un sel double d'une belle couleur jaune, qui est insoluble dans le sulfate de potasse en excès.

OXIDE ET SELS DE LANTHANE.

Le lanthane se combine en une seule proportion avec l'oxigène. D'après M. Mosander, l'oxide de lanthane est formé d'un équivalent de lanthane = 680 et d'un équivalent d'oxigène = 100. Sa formule est LaO .

On prépare cet oxide en calcinant le carbonate de lanthane; il est pulvérulent, amorphe, d'un blanc légèrement jaunâtre; il ne change pas de teinte lorsqu'on le calcine à l'air. Les acides concentrés ou étendus dissolvent l'oxide de lanthane, même lorsqu'il a été fortement calciné.

Il se dissout lentement dans les sels ammoniacaux en dégageant de l'ammoniaque. Lorsqu'il est hydraté, il attire l'acide carbo-

nique de l'air. Sa réaction est légèrement alcaline ; il ramène au bleu le papier de tournesol rougi. Son énergie, comme base ; peut être comparée à celle de la magnésie. Mis dans l'eau, surtout à chaud, l'oxide de lanthane s'hydrate peu à peu, augmente de volume et devient d'un blanc de neige. Il forme des sels incolores qui ont une saveur astringente et faiblement sucrée. Les alcalis séparent de ces sels un hydrate incolore et gélatineux.

Le *carbure de lanthane* ressemble au carbure de cérium et se prépare de la même manière.

On obtient le *sulfure de lanthane* en exposant l'oxide à une température rouge dans un courant de vapeurs de sulfure de carbone.

Les caractères des sels de lanthane se confondent avec ceux que nous avons indiqués en traitant du mélange des sels de cérium, de lanthane et de didyme. L'ammoniaque les transforme en sels basiques qui rendent l'eau laiteuse : ces sels basiques, exposés à l'air, absorbent l'acide carbonique, forment du carbonate de lanthane insoluble, et la liqueur redevient claire.

L'*azotate de lanthane* est déliquescent, soluble dans l'alcool ; il cristallise en gros prismes incolores, qui perdent facilement par la chaleur leur eau de cristallisation et se convertissent en une masse transparente et vitreuse ; par une température plus élevée, cette masse se transforme en sous-azotate de lanthane, se gonfle considérablement, décrépité et finit par laisser un résidu d'oxide de lanthane pur.

Le sulfate de lanthane cristallise en prismes incolores, à six faces, terminés par des pyramides à six faces, qui ont pour formule : $\text{LaO}, \text{SO}_3, 3\text{HO}$. Ces cristaux sont solubles dans 6 parties d'eau froide et dans 115 à 120 parties d'eau bouillante. Une solution de ce sel, saturée à 10 ou 12°, se prend presque complètement en une masse composée de longues aiguilles incolores, quand on la porte peu à peu à son terme d'ébullition.

Cette propriété permet de séparer le sulfate de lanthane du sulfate de didyme ; la solubilité de ce dernier sel est encore très grande à 40 ou 42°, tandis qu'à cette température le sulfate de lanthane exige une quantité d'eau considérable pour se dissoudre.

On purifie le sulfate de lanthane en le faisant cristalliser à plusieurs reprises à 40°. Ses cristaux sont alors complètement incolores.

DIDYME.

Le didyme ne forme qu'un seul oxide qu'on obtient à l'état d'hydrate de couleur violette, en précipitant par la potasse caustique le sulfate de didyme. Cet hydrate se convertit par une calcination prolongée en un oxide anhydre d'un gris verdâtre.

L'hydrate d'oxide de didyme est insoluble dans l'eau et dans le carbonate d'ammoniaque. Il se dissout assez facilement dans les acides étendus.

C'est l'oxide de didyme qui donne quelquefois aux sels de lanthane et de cérium une teinte améthyste et qui communique une couleur brune aux oxides de cérium et de lanthane qui sont calcinés au contact de l'air.

L'oxide de didyme est une base plus faible que l'oxide de lanthane ; il est sans action sur le tournesol rouge par un acide et ne s'hydrate pas lorsqu'on le fait bouillir avec l'eau ; il se dissout assez facilement dans les acides et donne des dissolutions qui se distinguent de celles de lanthane et de cérium par leur couleur rouge tirant sur le bleu. Ces dissolutions produisent avec l'ammoniaque un sel basique qui ne passe pas à travers les filtres, comme les sels de lanthane basiques, et qui peut être facilement lavé.

Les sels de didyme ne sont pas précipités à froid par le sulfhydrate d'ammoniaque, tandis que ceux de lanthane forment avec le même réactif un dépôt d'hydrate d'oxide de lanthane. Ils se distinguent facilement au chalumeau des sels de lanthane. Quand on les chauffe au feu de réduction avec le phosphate de soude et d'ammoniaque, ils donnent un globule d'une couleur rouge nuancée de violet.

L'azotate de didyme est déliquescent et cristallise difficilement. Sa dissolution concentrée est sirupeuse et présente une belle couleur rouge tirant sur le bleu.

Le sulfate de didyme forme des cristaux rouges à facettes nombreuses, qui se dissolvent dans 5 parties d'eau froide et dans 10 parties d'eau bouillante. Ce sel produit avec le sulfate de potasse un précipité cristallin d'un rouge améthyste, insoluble dans une dissolution saturée de sulfate de potasse.

Séparation des oxides de cérium, de lanthane et de didyme.

Ces trois oxides sont précipités de leur dissolution chlorhydrique au moyen de la potasse en excès. On fait passer dans la liqueur un courant de chlore, qui transforme le protoxide de cérium en peroxide insoluble, et dissout les oxides de lanthane et de didyme à l'état de chlorure et d'hyPOCHLORITE.

Pour séparer les oxides de lanthane et de didyme, on précipite ces deux oxides de leur dissolution dans l'acide chlorhydrique au moyen de la potasse ; on les dissout dans l'acide sulfurique, et l'on évapore la liqueur à sec pour chasser l'excès d'acide. Les deux sulfates sont repris par l'eau à 10°, et leur dissolution est chauffée à 40°. Le sulfate de lanthane, étant moins soluble à 40° qu'à la température ordinaire, se précipite sous forme d'une poudre colorée en rouge par la présence d'une trace de sel de didyme ; pour le purifier, on le fait dissoudre dans l'eau froide, et on le précipite de nouveau par la chaleur jusqu'à ce qu'il soit devenu parfaitement blanc.

Le sulfate de didyme, qui est resté dans la liqueur, cristallise par l'évaporation en prismes rhomboïdaux, longs et minces.

Le procédé qu'il nous reste à indiquer pour le traitement de la cérîte convient surtout à la préparation du carbonate de lanthane pur.

La cérîte finement pulvérisée est mise en ébullition avec 8 ou 10 fois son poids d'eau régale; la dissolution est évaporée à siccité. Le résidu, après avoir été maintenu pendant quelques minutes à 150 ou 200°, est repris par de l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique; on sépare ainsi la silice par le filtre. La liqueur est traitée par un excès d'ammoniaque caustique qui retient en dissolution la chaux et les traces d'oxide de cuivre; le précipité, qui est volumineux et abondant, présente à peu près la couleur du sesqui-oxide de fer. Il contient de l'oxide de fer, et des oxides de cérium, de lanthane et de didyme.

On lave ce précipité, et on le fait bouillir avec un excès d'acide oxalique, qui dissout l'oxide de fer, et forme avec les trois autres oxides un précipité blanc, grenu, qui peut être lavé facilement. Ce précipité, calciné au contact de l'air, donne un résidu qu'on dissout dans l'acide azotique concentré et bouillant. L'azotate triple est ensuite évaporé et calciné; il laisse les trois oxides dans un grand état de division, sous la forme d'une poudre rougeâtre qu'on fait bouillir à plusieurs reprises avec une grande quantité d'acide azotique étendu de 50 fois son poids d'eau. L'oxide de lanthane seul se dissout, ou n'entraîne avec lui que des traces de deux autres oxides. Pour enlever au résidu une petite quantité d'oxide de lanthane qu'il retient encore, on le dissout une seconde fois dans l'acide azotique concentré et bouillant, on évapore et on calcine l'azotate qui en résulte; on traite ensuite le nouveau résidu par l'acide azotique très faible, qui dissout alors tout l'oxide de lanthane.

Les dissolutions azotiques sont décomposées par un grand excès de carbonate d'ammoniaque, qui produit un précipité blanc de carbonate de lanthane. Ce précipité, d'abord amorphe, se change en peu de jours en paillettes blanches, d'un aspect brillant et micacé. On les lave, et on les sèche à une douce chaleur.

Le résidu, insoluble dans l'acide azotique faible, est mis en ébullition avec l'acide chlorhydrique, qui dissout l'oxide de didyme, et laisse l'oxide de cérium.

Ce dernier oxide, mis en ébullition avec de l'acide chlorhydrique mêlé d'alcool, se dissout à l'état de protochlorure en dégagant du chlore.

Les oxides qui proviennent de la calcination à l'air des oxalates de cérium, de lanthane et de didyme traités directement par l'acide azotique faible, s'attaquent mal et cèdent d'ailleurs à cet acide après une action prolongée de l'oxide de lanthane mêlé d'oxide de cérium. C'est pour cette raison qu'on doit opérer sur le résidu de la calcination des azotates.

Le carbonate de lanthane peut être considéré comme pur quand il est

blanc, cristallin, qu'il ne laisse pas dégager d'oxide de carbone par la calcination, et que l'oxide qu'il donne par la calcination se dissout entièrement dans l'acide azotique étendu de 100 fois son volume d'eau.

A la suite des métaux alcalins et terreux, et avant de commencer l'histoire des métaux proprement dits, nous croyons devoir placer quelques notions générales sur des industries fort importantes, telles que la fabrication du verre, celle des poteries et des ciments, qui sont basées en quelque sorte sur les propriétés des silicates alcalins et terreux.

VERRE.

On donne le nom de verre à une substance fusible à une température élevée, cassante, dure, transparente, insoluble dans l'eau, formée par la combinaison du silicate de potasse ou du silicate de soude, avec un ou plusieurs des silicates suivants : silicate de chaux, silicate de magnésie, silicate de barite, silicate d'alumine, silicate de fer.

Lorsque le silicate de chaux est remplacé par du silicate de plomb, le verre est appelé *Cristal*. Le cristal est toujours à base de potasse.

Propriétés générales du verre.

Tous les verres subissent une fusion complète sous l'influence de la chaleur; la nature et la proportion des bases qu'ils contiennent exercent une grande influence sur leur fusibilité; on peut dire d'une manière générale que la potasse, la soude et l'oxide de plomb augmentent la fusibilité du verre, tandis que l'alumine et la chaux la diminuent. Les verres à base de soude sont plus fusibles que ceux à base de potasse.

Le verre est élastique et très sonore.

Les verres à plusieurs bases éprouvent, lorsqu'on les chauffe dans certaines circonstances, une altération qui porte le nom de *dévitrication*.

La dévitrication des verres a lieu lorsqu'on les fond et qu'on les laisse refroidir très lentement, ou bien quand on les chauffe au point de les ramollir, qu'on les maintient longtemps à cet état de demi-fusion, et qu'on les soumet ensuite à un refroidissement gradué.

Le verre dévitrifié est très dur, fibreux, opaque, moins fusible que le verre transparent, meilleur conducteur de l'électricité et de la chaleur que le verre ordinaire.

Cette altération du verre a été observée pour la première fois par Réaumur, et étudiée ensuite par MM. Dartigues, d'Arcet, Dumas : elle est due à une cristallisation de silicates à proportions définies, qui sont infusibles au degré de chaleur qui a suffi pour fondre ou ramollir le verre.

La production de silicates peu fusibles et cristallisables provient de la volatilisation d'une partie de la base alcaline qui se trouve dans le verre, ou d'un simple partage entre les silicates qui constituent le verre.

Les analyses suivantes, que l'on doit à M. Dumas, démontrent en effet que la partie transparente d'un verre dévitrifié contient moins de silice et plus de soude que la partie dévitrifiée.

<i>Portion transparente.</i>		<i>Portion cristallisée.</i>	
Silice	64,7	Silice	68,2
Alumine.	3,5	Alumine.	4,9
Chaux.	12,0	Chaux.	12,0
Soude	19,8	Soude.	14,9

Le verre dévitrifié possède la dureté du grès et souvent la blancheur de la porcelaine; il fait feu au briquet, et supporte beaucoup plus facilement que le verre les changements de température. Réaumur avait observé que le verre dévitrifié présentait jusqu'à un certain point l'aspect et l'infusibilité de la porcelaine; aussi le désigne-t-on quelquefois sous le nom de *Porcelaine de Réaumur*. La dévitrification du verre, et principalement des verres très calcaires, se fait d'une manière facile en les chauffant fortement dans du sable qui absorbe la portion d'alcali qui se volatilise.

Les verres les plus propres à la dévitrification sont ceux qui contiennent le plus d'alumine; viennent ensuite les verres chargés de chaux. Les verres à base de potasse et d'oxide de plomb se dévitrifient difficilement.

Les scories des hauts-fourneaux peuvent subir aussi la dévitrification.

Le verre, chauffé au point de se ramollir et refroidi brusquement, devient très cassant; lorsqu'il a été soumis à un refroidissement très lent, il peut résister au contraire sans se casser à des changements de température assez brusques. Le verre que l'on refroidit subitement éprouve une espèce de *trempe* et se trouve dans un état physique particulier. En faisant tomber des gouttes de verre fondu dans de l'eau refroidie, on les trempe, et l'on obtient de petites masses ovoïdes terminées en pointe, qui portent le nom de *larmes bataviques*. La masse vitreuse est alors dans un équilibre forcé, qui est maintenu par la solidarité des parties qui sont à la surface et qui se détruit lorsqu'on produit une solution de continuité dans l'enveloppe ou qu'on en retranche une partie: aussi les larmes bataviques se réduisent-elles immédiatement en poussière avec une légère détonation, quand on en casse la pointe.

Un effet du même genre se produit avec un appareil en verre que l'on appelle *la fiole philosophique*.

La fiole philosophique est une espèce de tube court et épais, fermé par un bout; ce tube a été obtenu en refroidissant subitement une certaine quantité de verre que l'ouvrier verrier a prise à l'extrémité de sa canne pour juger l'état de la matière qui se trouve dans le creuset. Les couches intérieures du tube ont éprouvé un refroidissement lent et les couches extérieures ont été soumises à un refroidissement rapide; le verre s'y trouve donc dans le même état que dans les *larmes bataviques* : aussi le moindre choc appliqué en dedans du tube, une bille, par exemple, qu'on laisse tomber dans son intérieur, suffit pour déterminer la rupture de la fiole philosophique.

Des phénomènes du même genre se produisent dans le verre épais qu'on livre au commerce sans avoir été refroidi lentement.

On doit donc, pour éviter les effets de la trempe, soumettre le verre à un refroidissement très lent qui porte le nom de *recuit*. Le recuit se pratique soit dans un four dont la température s'abaisse peu à peu, soit dans de longues galeries chauffées sur un seul point et dans lesquelles les objets en verre placés dans des caisses de tôle circulent lentement. On enfourne le verre à recuire par un côté de ces galeries, et par l'autre on retire le verre recuit.

Le verre qui n'a pas été recuit se laisse couper très facilement lorsqu'on lui fait éprouver un changement de température un peu brusque. Les ouvriers se servent de cette propriété pour détacher de leur canne les objets de verre qu'ils façonnent. Lorsque le verre a été recuit, on le coupe avec un diamant à arêtes curvilignes.

Le verre, en passant de l'état liquide à l'état solide, a la propriété de rester pendant longtemps à l'état pâteux.

L'ouvrier verrier profite de la malléabilité du verre pâteux pour lui donner toute espèce de forme; il réduit même le verre en fils qui ont la ténuité des fils de soie, et qui peuvent entrer dans la confection d'une étoffe.

La densité du verre varie avec la nature des bases qui entrent dans sa composition. Les verres alcalins calcaires sont les plus légers, et les verres plombifères sont les plus lourds.

	Densité.
Verre de Bohême.	2,396
Crown	2,487
Glaces de Saint-Gobin	2,488
Verre à vitres	2,642
Verre à bouteilles.	2,732
Cristal	3,255
Flint-glass.	3,600

Cette grande densité du flint-glass fait qu'on n'obtient pas sans difficulté ce verre dans un état homogène; il se forme toujours dans sa

masse des stries pesantes que l'on a beaucoup de peine à répartir uniformément.

Les corps désoxygénants agissent, sous l'influence de la chaleur, sur les verres qui contiennent des oxides de fer, de manganèse, de cuivre et surtout de plomb. Dans ce cas, l'oxide est réduit et le verre prend une teinte noire. Ce phénomène se manifeste surtout lorsqu'on chauffe du cristal dans un courant d'hydrogène ou simplement à la lampe d'émailleur.

Les verres bien fabriqués sont considérés comme insolubles dans l'eau ; toutefois l'eau agit sur eux à la longue et tend à les décomposer en silicate alcalin soluble et en silicate terreux insoluble.

Les vitres des anciennes maisons présentent extérieurement une surface dépolie, qui est produite par l'action de l'eau sur le verre.

Certains verres, tels que le crown, le verre à glace, sont souvent assez hygrométriques pour se recouvrir d'une couche d'eau, lorsqu'on les expose à l'air humide.

Les alcalis en excès, chauffés avec du verre, le rendent attaquable par les acides.

M. Chevreul a reconnu que lorsqu'on conserve de l'eau de barite ou de l'eau de chaux dans des flacons faits avec des verres contenant de l'oxide de plomb, le verre est attaqué ; il se forme une combinaison soluble d'oxide de plomb avec la barite et la chaux, dont on constate la présence au moyen de l'acide sulfhydrique qui forme un précipité noir de sulfure de plomb.

Les acides peuvent agir à la longue sur tous les verres, ils tendent à s'emparer des bases et à éliminer la silice. On constate cette action en laissant séjourner de l'acide sulfurique dans une bouteille ; cet acide forme des sulfates avec les bases du verre et finit quelquefois par percer la bouteille.

Le verre à bouteilles trop chargé d'alumine est attaqué très facilement par les acides et souvent même par le bitartrate de potasse contenu dans les vins. L'acide fluorhydrique attaque tous les verres et produit avec la silice du fluorure de silicium gazeux.

COMPOSITION DU VERRE.

Le verre prend des noms différents suivant la nature des bases qui entrent dans sa composition.

Les verres peuvent être divisés en :

Verre soluble. — Silicate de potasse ou de soude.

Verre de Bohême. — *Crown-glass.* Silicate de potasse et de chaux.

Verre à vitres. — Silicate de soude et de chaux.

Verre à bouteilles. — Silicate de soude, de chaux, d'alumine et de fer.

Cristal ordinaire. — Silicate de potasse et de plomb.

Flint-glass. — Silicate de potasse et de plomb, plus riche en oxide de plomb que le cristal.

Strass. — Silicate de potasse et de plomb, encore plus riche en plomb que le flint-glass.

Email. — Silicate, stannate ou antimonié de potasse ou de soude et de plomb.

Nous donnerons ici la composition des principaux verres.

	Verre soluble.	Verre de Bohême.	Verre à vitres.	Verre à glaces.	Verre à bouteilles.	Crown-glass anglais.	Cristal.	Flint-glass.	Strass	Email.
Silice	69,88	71,6	69,65	75,9	53,55	62,8	56,0	42,5	38,2	31,6
Chaux	»	10,0	13,31	3,8	29,22	12,5	2,6	0,5	»	»
Potasse	30,42	11,0	»	»	5,48	22,1	8,9	11,7	7,8	8,3
Soude	»	»	15,22	17,5	»	»	»	»	»	»
Magnésie	»	2,3	»	»	»	»	»	»	»	»
Alumine	»	2,2	1,82	2,8	6,01	2,6	»	1,8	1,0	»
Oxide de fer	»	3,9	»	»	5,74	»	»	»	»	»
Oxide de manganèse	»	0,2	»	»	»	»	»	»	»	»
Oxide de plomb . . .	»	»	»	»	»	»	32,5	43,5	53,0	50,3
Acide stannique . . .	»	»	»	»	»	»	»	»	»	9,8

FABRICATION DU VERRE.

Les matières qui entrent dans la fabrication du verre sont ordinairement la silice, le carbonate de soude ou le carbonate de potasse, le sulfate de soude, le carbonate de chaux et le minium. On a proposé aussi l'emploi du sulfate de barite, des laves volcaniques et du feldspath.

La silice décompose, sous l'influence de la chaleur, les carbonates alcalins et calcaires, et forme avec leurs bases des silicates doubles fusibles.

Le carbonate de soude peut être remplacé dans la fabrication du verre par le sulfate de soude, qui est d'un prix moins élevé. Le sulfate de soude ne pouvant être décomposé par la silice qu'à une température qui déterminerait l'altération rapide du creuset, on mélange le sulfate de soude à une certaine quantité de charbon qui s'empare d'une partie de l'oxygène de l'acide sulfurique, et facilite la formation du silicate de soude. On emploie en général 1 partie de charbon pour 13 parties de sulfate de soude. Il faut reconnaître du reste que si la fabrication du verre avec le sulfate de soude est économique, elle donne des produits moins beaux que ceux qui sont obtenus avec le carbonate de soude.

Les matières à vitrifier sont presque toujours frittées et soumises ensuite à une température d'un rouge vif, dans des creusets de terre réfractaire.

Nous donnons dans l'atlas le dessin d'un four à verrerie, qui suffit pour indiquer la forme de cet appareil, et qui nous dispense d'en présenter ici les détails. (Pl. 22, fig. 4 et 5.)

Pour chasser autant que possible les *bulles* qui se produisent constamment dans la fabrication du verre, on maintient pendant longtemps à une température très élevée le verre fondu avant de l'employer; on facilite aussi le dégagement des bulles de gaz, en introduisant dans le verre de l'acide arsénieux, qui, tout en agissant comme corps oxidant, se volatilise et entraîne les bulles qui pourraient rester en suspension dans la masse vitreuse.

Indépendamment des bulles, le verre peut contenir encore des *nœuds blancs, des filandres, des stries, des cordes*. Les nœuds blancs sont des pelotes de sable non fondu : les stries, les cordes, les filandres proviennent d'un défaut d'homogénéité dans la masse vitreuse, et sont dues à une *fusion froide*, ou à un mélange incomplet des matières avant leur enfournement.

Certains corps étrangers, contenus dans les sels alcalins employés à la fabrication du verre, peuvent nuire à sa transparence. Tels sont les sulfates qui restent dans la masse vitreuse par suite d'une fusion froide, et forment ce que l'on appelle le *fiel de verre* ou *sel de verre*.

Les chlorures, étant volatils, ne donnent pas d'opacité au verre.

Lorsque le sable employé dans la fabrication du verre est fortement ferrugineux, l'oxide de fer se réduit sous l'influence du charbon que l'on ajoute pour décomposer le sulfate de soude, et forme un silicate de protoxide de fer, qui donne au verre une teinte verte très foncée. L'on blanchit ce verre en peroxidant le protoxide de fer, et le transformant en sesqui-oxide, qui forme un silicate à peine coloré. On emploie dans ce but le peroxide de manganèse, qui porte le nom de *savon des verriers*.

Le peroxide de manganèse ne doit pas être employé en excès; il donnerait au verre une teinte violette.

En résumé : pour éviter tous les défauts dans le verre, il faut purifier avec soin les matières premières que l'on emploie dans la fabrication, et surtout produire dans les fours une température aussi élevée que possible. C'est là le seul moyen d'obtenir en verrerie de bons produits.

Nous examinerons maintenant les principales espèces de verre.

VERRE DE BOHÈME.

Ce verre, remarquable par sa légèreté et sa blancheur, est un silicate double de potasse, de chaux ou d'alumine.

Les matières sont mêlées dans les proportions suivantes :

Quartz étonné au feu et pulvérisé. . . .	100
Potasse première qualité calcinée. . . .	50 à 60
Chaux calcinée.	15 à 20
Acide arsénieux.	$\frac{1}{4}$ à $\frac{1}{2}$
Nitre.	1

La silice employée en Bohême pour la fabrication des verres fins est du

quartz hyalin, provenant en général de cailloux roulés dans les torrents. On étonne le quartz en le chauffant dans des fours et le jetant ensuite dans une grande cuve pleine d'eau.

Le verre de Bohême se fabrique à pots ouverts; la fonte s'en fait toujours au bois, qui est abondant dans ce pays, et qui évite la coloration que produirait la fumée de charbon de terre.

Dans le verre de Bohême, l'oxygène de l'acide est à l'oxygène des bases comme 6 : 1. Ce verre peut être représenté par la formule suivante : $\text{CaO}, (\text{SiO}_3)_2, \text{KO}, (\text{SiO}_3)_2$.

Le verre de Bohême est très difficilement fusible; il doit surtout cette propriété à la proportion considérable de silice qu'il contient. On fabrique avec ce verre des tubes, préférables à tous les autres pour les analyses organiques, à cause de son peu de fusibilité. Le verre ordinaire peut être fondu dans le verre de Bohême sans le déformer.

CROWN-GLASS.

Ce verre est, comme le verre de Bohême, un silicate de potasse et de chaux. Il sert principalement dans la confection des instruments d'optique; réuni au flint-glass, il forme des objectifs achromatiques.

Le crown-glass doit être d'une limpidité parfaite, exempt de stries ou de bulles, et assez incolore pour ne pas manifester de coloration sensible même dans une masse très épaisse.

La préparation du crown-glass présente de grandes difficultés; il est rare de trouver des blocs de verre considérables qui n'aient pas de différences de densité d'un point à un autre de la masse.

On prépare le crown-glass propre à la fabrication des lentilles, en brassant le verre fondu jusqu'à ce qu'il soit entièrement solidifié avec des agitateurs cylindriques en argile réfractaire pure. On scie ensuite la masse pour choisir les parties des creusets qui contiennent le verre le plus homogène. Ce mode ingénieux de brassage du verre, au moyen d'un agitateur qui ne colore pas la masse, a été employé pour la première fois par M. Guinand. Il a été perfectionné récemment par MM. Guinand fils et Bontemps.

Dans le crown-glass, l'oxygène des bases est, d'après M. Dumas, le quart de l'oxygène de l'acide. Ce verre peut être représenté par la formule $(\text{KO})^3, (\text{CaO})^3, (\text{SiO}_3)^3$.

Plusieurs fabricants remplacent dans le crown-glass une partie de la silice par de l'acide borique; on obtient ainsi des verres moins hygrométriques.

VERRE A VITRES.

Ce verre, tel qu'on le fabrique en France, est toujours un silicate double de soude et de chaux. La soude qui entre dans le verre à vitres provient

d'un mélange de sulfate de soude et de charbon. Dans ce verre, le rapport de l'oxigène de l'acide à l'oxigène des bases est de 4 : 1.

On emploie dans cette fabrication les doses suivantes :

Sable	100 parties.
Sulfate de soude sec. . .	44 —
Charbon en poudre. . . .	8,5
Chaux éteinte	6
Rognures	de 20 à 100.

Nous décrirons le procédé que l'on suit dans les verreries françaises pour fabriquer les vitres. Lorsque le verre est affiné et écrémé, le souffleur plonge à plusieurs reprises une canne creuse en fer dans le verre fondu, et retire une masse de verre d'une certaine grosseur. Il forme en soufflant dans la canne un sphéroïde, et imprime en même temps à la canne un mouvement de battant de cloche. Le globe s'allonge considérablement par son propre poids et par le soufflage.

Le souffleur porte alors dans le four l'extrémité fermée du globe de verre allongé, en mettant le doigt à l'autre bout de la canne. La partie du verre chauffée entre en fusion; l'air contenu dans le globe de verre se dilate et crève le ballon. Il tourne alors vivement la pièce pour agrandir l'ouverture, la détache en jetant une goutte d'eau froide près de la canne, et procède ensuite à l'*étendage*.

Il trace avec de l'eau une ligne droite dans le sens de la longueur du cylindre, et passe un morceau de fer rouge sur la ligne humide; le cylindre se fend; on le porte dans le four à étendre; à mesure qu'il se chauffe, il se plie sur lui-même, et forme bientôt une plaque de verre, que l'on étend au moyen d'un rabot de bois; la plaque de verre est portée ensuite dans le four à recuire.

VERRE A GLACES.

Ce verre est comme le précédent un silicate à base de soude et de chaux, et n'en diffère que par les proportions:

L'oxigène de l'acide est à l'oxigène des bases dans le rapport de 6 à 1. Comme il existe, proportionnellement à la soude, 2 fois moins de chaux dans le verre à glaces que dans le verre à vitres, le verre à glaces est plus fusible et moins dur que le verre à vitres.

Le verre à glaces doit avoir une grande transparence, et ne présenter ni bulles, ni nœuds, ni stries.

On le prépare en faisant fondre les matières suivantes :

Sable très blanc.	300
Carbonate de soude sec. . .	100
Chaux éteinte à l'air . . .	43
Calcin ou rognures	300

On apporte un grand soin dans le choix et la purification des matières qui doivent entrer dans la préparation du verre à glaces; ce verre présente toujours une teinte verte qui caractérise tous les verres à base de soude.

On emploie dans la fabrication des glaces deux sortes de creusets, que l'on appelle les *pots* et les *cuvettes* (pl. 22, fig. 4).

On introduit dans les premiers les matières à fondre, qui y séjournent pendant seize heures; on les verse ensuite dans les cuvettes, où elles s'*affinent* pendant seize heures; au bout de trente-deux heures, le verre est propre à être coulé.

Le verre à glaces se coule sur des tables de bronze ou de fonte, préalablement chauffées; il existe à la manufacture de glaces de Saint-Gobin une table de bronze du poids de cinquante-cinq milliers, qui a coûté 100,000 fr.

Le verre est étendu sur la table au moyen d'un cylindre ou *rouleau*.

La glace est introduite dans le four de *recuison*, puis divisée au moyen d'un diamant en plusieurs fragments, on laisse de côté les parties défectueuses et l'on procède ensuite au *polissage*.

La glace, réduite à ses dimensions voulues, est fixée sur une table en pierre avec du plâtre. On la frotte avec une glace plus petite en interposant entre les deux glaces d'abord du sable quartzueux à gros grain, et ensuite du sable plus fin, et de l'émeri délayé dans une grande quantité d'eau. Cette opération a reçu le nom de *dégrossissage*.

La dernière opération, que l'on nomme le *douci*, s'exécute en frottant la glace avec un lourd polissoir, garni de feutre; on interpose entre la glace et le polissoir du colcothar (oxide de fer) à divers degrés de finesse.

VERRE A BOUTEILLES.

Le verre à bouteilles contient peu de potasse et de soude, une grande quantité de chaux et d'alumine, d'oxide de fer et un peu d'oxide de manganèse.

On emploie dans cette fabrication des sables jaunes, des cendres neuves, de la soude de varech, des cendres lessivées qu'on appelle *charrées*, des résidus de lessivage de sodes du commerce, de l'argile commune.

La fusion se fait à la houille et à creusets ouverts (pl. 22, fig. 5).

La couleur du verre à bouteilles ne nuit pas à son débit; le point essentiel dans cette fabrication est de produire économiquement des verres d'une grande ténacité. La coloration brune du verre à bouteilles est due au protoxide de fer ou à l'oxide de fer intermédiaire. Le verre à bouteilles que l'on fabrique sur les bords du Rhin est coloré en jaune par un mélange de peroxide de manganèse et d'oxide de fer. On est dans l'habitude d'introduire dans la composition du verre à bouteilles une grande quantité de *calcin*; mais il paraît démontré aujourd'hui que le calcin rend le

verre plus *sec* et plus cassant. Les bonnes verreries ne font entrer que des matières neuves dans la fabrication du verre à bouteilles.

Nous donnerons ici les proportions d'un mélange employé dans la fabrication du verre à bouteilles :

Sable jaune.	100
Soude de varech	30 à 40
Charrées	160 à 170
Cendres neuves.	30 à 40
Argile jaune	80 à 100
Calcin ou fragments de bouteilles	100

Dans le verre à bouteilles, l'oxygène de la silice est le double de celui des bases; l'oxygène de l'alumine et de l'oxide de fer est la moitié de l'oxygène de la chaux et de la potasse.

Le souffleur qui confectionne une bouteille cueille au moyen de sa canne une certaine quantité de verre fondu; il souffle en tournant le verre dans un moule qui a la forme de la bouteille, relève ensuite la bouteille, enfonce le cul, la détache et place le cordon avec une traînée de verre. La bouteille est portée ensuite dans le four à recuire.

VERRE A PIVETTE.

Le verre à pivette est employé dans la confection des fioles à médecine et des objets communs.

Ce verre est moins fusible que le verre ordinaire.

On fait entrer dans sa composition des sables ferrugineux. C'est la présence du fer qui donne à ce verre la teinte verte qu'on lui connaît. Sa composition est très variable, et se rapproche de celle du verre à bouteilles. L'oxygène de la silice et l'oxygène des bases s'y trouvent dans les rapports suivants: 6 : 1 — 5 : 1 — 7 : 2 — 3 : 1.

CRISTAL.

On donne le nom de cristal à un verre à base de potasse et d'oxide de plomb. Le prix élevé des matières qui entrent dans la composition du cristal, et les soins de toute espèce qu'exige sa fabrication, font que le cristal doit être considéré comme un verre de luxe.

Les substances qui servent à préparer le cristal doivent être d'une grande pureté; il faut que la silice soit autant que possible exempte de fer et de matières organiques; les sables d'Étampes, d'Aumont, de Fontainebleau, sont ceux que l'on emploie de préférence dans les cristalleries; on choisit principalement le sable qui est le plus fin. La finesse de grain est une condition essentielle pour un bon mélange du sable avec les fondants.

Pour reconnaître la pureté du sable que l'on doit employer dans la

fabrication du cristal, le mieux est de le calciner au contact de l'air à une haute température; pendant cette calcination, le fer contenu dans le sable passe à l'état de peroxide de fer, et produit une coloration rougeâtre; le sable le plus pur est celui qui se colore le moins; il est du reste presque impossible de trouver des sables qui ne contiennent pas de traces de fer.

Le carbonate de potasse demande une purification préalable, qui consiste à faire dissoudre ce sel dans l'eau, et à le débarrasser par cristallisation des sulfates et des chlorures que le carbonate alcalin peut contenir. Le carbonate de potasse étant plus soluble que les sels précédents, reste dans les eaux-mères; on l'en retire en évaporant la liqueur à sec.

On ne doit employer dans la fabrication du cristal que des vases et des instruments en fer; les vases de cuivre seraient attaqués par la potasse et coloreraient le cristal en vert.

On a cherché en vain jusqu'à présent à faire du cristal blanc en remplaçant le carbonate de potasse par le carbonate de soude; ce dernier sel donne toujours à la masse une teinte verdâtre.

La litharge du commerce ne peut être employée dans la confection du cristal, parce qu'elle contient des oxides de cuivre et de fer, qui coloreraient la masse vitreuse. On la remplace par du minium, qui est plus pur.

On croit généralement que le minium est employé dans les cristalleries parce que l'excès d'oxygène contenu dans cet oxide est destiné à brûler les matières organiques qui se trouvent dans le carbonate de potasse; on peut expliquer autrement le rôle que joue le minium dans la fabrication du cristal, et la préférence qu'on lui donne sur la litharge.

Il résulte d'expériences récentes que le cristal contient toujours du carbonate de potasse (Clémantot et Fremy). Le plomb qui se trouve souvent dans les litharges peut décomposer sous l'influence de la chaleur le carbonate de potasse contenu dans le cristal, et produire des bulles d'oxide de carbone qui en se renouvelant sans cesse dans la masse vitreuse, rendent le raffinage du cristal très difficile.

Nous pensons donc que si l'on emploie le minium dans la fabrication du cristal de préférence à la litharge, c'est : 1° parce que le minium est plus pur que la litharge; 2° parce qu'il ne contient jamais de plomb métallique qui par sa présence agit sur le carbonate de potasse contenu dans le cristal, et s'oppose au raffinage.

Le plomb qui sert à faire le minium doit être le plus pur possible; car tous les autres métaux, et principalement le cuivre, coloreraient le cristal.

On peut fabriquer le cristal dans des pots ouverts, mais il faut alors employer le bois comme combustible; le charbon de terre nécessite l'emploi de pots couverts.

Nous donnons dans l'atlas (pl. 22, fig. 2 et 3) le dessin d'un four à cristal à pots couverts.

Le dosage des substances qui servent à faire le cristal varie avec la nature du combustible que l'on emploie et la température que donne le four. Plus cette température est élevée, et moins on aura de fondant à ajouter; il en résultera du reste de l'économie dans l'opération, et une grande qualité dans la matière du cristal produit; car les fondants sont les corps véritablement dispendieux dans cette fabrication; et, toutes choses égales d'ailleurs, le cristal qui contient le plus de silice est le plus blanc, et surtout le plus éclatant; une construction de four bien entendue, des combustibles de bonne qualité, sont les éléments essentiels d'une bonne fabrication. On ne doit pas chercher dans la préparation du cristal à obtenir une fusion trop rapide; si, par exemple, la masse était complètement fondue au bout de quinze à dix-huit heures, il serait convenable de la maintenir encore cinq à six heures en fusion, afin de laisser le cristal s'affiner et se débarrasser des bulles de gaz qui se trouvent en suspension dans la masse.

Nous donnerons ici les dosages qui sont le plus généralement employés pour faire le cristal.

<i>Fours à la houille et à pots couverts.</i>	<i>Fours chauffés au bois.</i>
Sable pur. 300	Sable pur. 300
Minium. 200	Minium. 200
Carbonate de potasse purifié. 90 à 95	Carbonate de potasse purifié. 400
	Groisil 300
	Oxide de manganèse . 0,45 } Au
	Acide arsénieux . . . 0,60 } besoin.

Le cristal étant une fois fondu et *affiné*, on l'*écrème* pour enlever les substances étrangères qui remontent toujours à la partie supérieure du creuset, et l'on *cueille*, au moyen de la canne qui est un tube de fer creux, la quantité de cristal nécessaire pour faire une pièce: en soufflant dans la canne et s'aidant de quelques outils très simples, l'ouvrier donne à la pièce toutes les formes imaginables.

Le cristal peut aussi être coulé dans des moules en fonte ou en cuivre. Depuis quelques années, on suit en France une méthode employée depuis longtemps en Bohême, qui consiste à mouler le cristal dans des moules en bois: ce procédé a l'avantage de laisser au cristal son poli et sa pureté, ce que ne fait jamais un moule en métal. Pour éviter la carbonisation des moules en bois, l'ouvrier a le soin de tremper de temps en temps le moule dans de l'eau, et de tourner continuellement la pièce afin que le contact du cristal rouge et du bois ne se prolonge pas trop longtemps. Au moyen de ces précautions, on peut mouler jusqu'à 200 pièces dans le même moule, sans qu'elles présentent de changements dans leur forme et leur dimension.

On taille le cristal en l'ébauchant d'abord à l'aide d'une meule en fer, avec interposition de sable ; on l'adoucit avec une meule de grès et on le polit au moyen d'une meule de bois et de la ponce. Le dernier poli se donne avec une meule en liège et de la potée d'étain.

VERRES COLORÉS.

Les corps que l'on emploie pour colorer le verre ou le cristal sont en général des oxides métalliques que l'on prépare pour cet usage dans un grand état de pureté.

Les verres colorés, étant destinés, pour la plus grande partie, à être *doublés*, c'est-à-dire à être superposés les uns sur les autres, doivent se dilater également sous l'influence de la chaleur ; on ne peut arriver à ce résultat que par tâtonnement. Les oxides que l'on emploie pour colorer les verres doivent toujours être essayés, soit avec un verre ordinaire, soit avec un verre plombeux.

Les principales couleurs sont produites par les corps suivants :

Bleu saphir. — Oxide de cobalt.

Bleu céleste. — Deutoxide de cuivre.

Rouge pourpre. — Protoxide de cuivre.

Vert. — Oxide de chrome.

Jaune serin. — Urane.

Violet. — Peroxide de manganèse.

Rouge ou rose. — Or.

Jaune. — Chlorure d'argent.

Nous examinerons successivement les principaux verres colorés.

Le verre coloré en bleu saphir ne présente aucune difficulté dans sa préparation ; l'oxide de cobalt n'a même pas besoin d'être d'une pureté parfaite ; quand le verre est fondu, on y ajoute une quantité d'oxide de cobalt qui varie avec l'intensité du bleu que l'on veut produire. En général une petite quantité d'oxide suffit pour donner un verre très fortement coloré.

Le verre coloré en bleu céleste peut être produit, comme nous l'avons dit, avec le bi-oxide de cuivre ; mais la teinte bleue ne s'obtient avec l'oxide de cuivre que dans le cas où le verre est alcalin ; le bi-oxide de cuivre ne donne une teinte d'un *vert émeraude* que lorsqu'il est mélangé à de l'urane, qui, colorant les verres en jaune, produit avec la couleur bleue due au deutoxide de cuivre une teinte verte.

Le verre pourpre s'obtient avec le protoxide de cuivre. La préparation de ce verre présente souvent de grandes difficultés ; pour produire une belle teinte pourpre avec le protoxide de cuivre, on doit éviter l'influence de tous les corps qui pourraient céder de l'oxigène et faire passer le protoxide de cuivre à l'état de bi-oxide : aussi emploie-t-on avec avantage

dans cette préparation les matières organiques, les sels de protoxide de fer, de protoxide d'étain, etc.

On prépare plusieurs espèces de verre colorés *en vert*. Le *vert d'herbe* s'obtient avec du sesqui-oxide de chrome, ou un mélange de verre d'antimoine et d'oxide de cobalt. Le *vert bouteille* se prépare avec l'oxide de fer des battitures. Le *nouveau vert émeraude* s'obtient avec un mélange d'oxides de nickel et d'uranium.

Les verres d'un jaune serin s'obtiennent, d'après les indications de M. Péligot, en employant l'oxide d'uranium. Ces verres présentent un double reflet et sont dicroides: dans la préparation de ces sortes de verres, il faut éviter l'emploi du cristal; les verres à base de chaux sont ceux qui donnent les meilleurs résultats.

Les verres violets se préparent toujours avec le peroxide de manganèse, dont le pouvoir colorant est énorme; les plus belles teintes s'obtiennent en introduisant dans les verres une certaine quantité d'azotate de potasse.

Les verres roses ou pourpres s'obtiennent avec l'or dissous dans l'eau régale, ou au moyen du pourpre de Cassius. La préparation de ce verre est difficile et exige un véritable tour de main dont chaque fabricant fait un secret: le verre coloré par l'or est d'abord incolore au moment du mélange du verre fondu avec le sel d'or, et ne prend sa belle teinte pourpre qu'en le soumettant à une espèce de recuit; on pense généralement que c'est l'or très divisé qui colore le verre en rose.

Le verre rose que l'on appelle *rubis de Bohême* se prépare en fondant ensemble:

Quartz étonné et pulvérisé.	100
Minium	150
Potasse fine frittée.	30
Borax fondu.	20
Sulfure d'antimoine	5
Peroxide de manganèse	5
Or détonant broyé avec de l'essence de térébenthine	5

Le verre jaune ambré se produit avec le chlorure d'argent: cette coloration se fait rarement pour les verres *de masse*. Les verres ambrés sont ordinairement colorés à leur surface: on les destine en général à la gravure.

Le verre jaune s'obtient encore, 1° avec du poussier de charbon, 2° avec un mélange de minium et de verre d'antimoine, 3° avec un mélange de peroxide de manganèse et d'un grand excès de peroxide de fer.

On donne le nom de *verres doublés* à des pièces formées de deux verres qui sont superposés l'un sur l'autre; c'est ordinairement du cristal blanc que l'on recouvre d'un verre coloré; pour obtenir les effets de doublé,

L'ouvrier plonge sa canne d'abord dans un creuset qui contient du cristal incolore et ensuite dans du cristal coloré; au moyen de l'insufflation ou des procédés ordinaires du moulage, il obtient des objets qui sont formés de deux couches différentes de verre; en enlevant ensuite à certains endroits, à l'aide de la taille, le verre coloré, il peut produire des dessins très variés de verre coloré sur un fond blanc.

Le verre triplé est formé de trois couches différentes de verre; on interpose une couche d'émail ou de verre opaque, entre le cristal incolore et le verre coloré; ce verre s'obtient par la même méthode que le verre doublé, en trempant successivement la canne dans trois creusets contenant des espèces différentes de verre.

ÉMAIL.

L'émail est un verre blanc, tenant en suspension dans sa masse une substance opaque. Les corps qui peuvent être employés pour produire l'émail sont l'acide stannique, l'acide arsénieux, l'antimoniate d'antimoine, le phosphate de chaux, le sulfate de potasse : l'émail est formé en général par un verre très fusible, afin que la température que l'on emploie pour le fondre ne soit pas assez élevée pour volatiliser le corps qui doit opacifier le verre. Le mélange des matières doit être aussi parfait que possible. Pour opacifier avec l'acide stannique on produit cet acide en même temps que l'on oxide le plomb, en chauffant à l'air un mélange de 15 parties d'étain et de 100 parties de plomb. Il se forme ainsi un stannate de plomb, qui est débarrassé par des lavages de toutes les parties métalliques qu'il peut retenir et que l'on appelle *calcine*.

Cette calcine est ensuite frittée avec du sable et du carbonate de potasse, dans les proportions suivantes : 100 parties de sable, 200 parties de calcine et 80 parties de carbonate de potasse. Cette fritte sert de base à tous les émaux.

On prépare en Silésie et en Bohême un verre opalin, nommé *verre d'albâtre*, en introduisant dans du verre fondu une certaine quantité de verre froid que l'on a préalablement étonné; on travaille ensuite le verre à une température aussi basse que possible.

VERRES DE VENISE. VERRES FILIGRANÉS.

Le verre de Venise contient, dans son épaisseur, des dessins variés, formés par des fils d'émail opaque différemment coloré, d'une finesse et d'une ténuité extrêmes. Nous ferons connaître ici le principe de cette ingénieuse fabrication.

Pour fabriquer le verre de Venise, on commence par étirer des fils d'émail de 1 ou 2 millimètres de diamètre, et de la longueur de 8 à 10 centimètres. Ces fils sont placés dans des moules cannelés; on introduit

dans ces moules du verre chaud, qui empâte et colle tous les fils d'émail qui conservent leur parallélisme et la position dans laquelle ils avaient été placés dans les moules. On introduit cette *paraison* dans du cristal : les fils d'émail se trouvent ainsi compris entre deux épaisseurs de cristal ; la masse de verre qui provient de ces opérations est ensuite étirée, et on la tourne en même temps entre les doigts de manière à former des spirales. La variété de dessins que présentent les baguettes dépend de la disposition des moules dans lesquels les fils d'émail ont d'abord été placés. Lorsqu'on a obtenu ainsi une série de baguettes qui ont de 15 à 20 mètres de longueur, on les divise en baguettes de 30 à 35 centimètres ; on les place les unes à côté des autres dans un appareil qui a été porté à une température qui détermine leur accollement. On obtient ainsi une masse vitreuse, qui se travaille par les procédés ordinaires.

MILLEFIORI.

Le verre que l'on nomme millefiori est tout à fait semblable, quant à sa préparation, au verre de Venise ; il se compose de petites fleurs ou d'étoiles formées d'émail différemment coloré, et qui sont comprises dans une masse de verre incolore.

Les fleurs ou étoiles se font dans des moules comme les baguettes de verre de Venise, et se réunissent entre elles par le même procédé.

FLINT-GLASS.

Ce verre contient plus d'oxide de plomb que le cristal. Sa densité est de 3,6 ; il doit être très homogène, sans bulles et peu coloré ; il est destiné aux besoins de l'optique : on produit du flint-glass propre à la confection des objectifs de grand diamètre, en remuant continuellement le verre en fusion avec un agitateur en argile blanche qui peut se dissoudre dans le verre sans le colorer. Les objectifs de bonne qualité et d'un diamètre assez grand sont fort rares, et d'un prix très élevé.

Nous donnons ici un dosage pour la préparation du flint-glass :

Sable pur.	300
Minium.	300
Potasse.	150
Nitre.	40
Acide arsénieux.	0,45
Oxide de manganèse.	0,60

STRASS INCOLORE.

Le strass incolore est un verre qui se rapproche par ses propriétés et sa composition du flint-glass. La bijouterie l'emploie pour imiter les diamants. Les matières dont on se sert pour le préparer doivent être d'une

pureté parfaite. Il faut que leur mélange soit aussi intime que possible, que la fusion se fasse lentement, qu'elle soit prolongée au moins pendant vingt-cinq ou trente heures, et que la masse vitreuse se refroidisse lentement pour qu'elle éprouve un véritable recuit.

M. Douault, qui s'est particulièrement occupé de la fabrication du strass, a proposé les dosages suivants :

	1	2	3
Cristal de roche.	300	»	300
Sable.	»	300	»
Minium.	470	»	462
Céruse de Clichy	»	514	»
Potasse à l'alcool	163	96	168
Borax.	22	27	18
Acide arsénieux	1	1	0,5

On obtient avec le cristal de roche un strass plus dur que celui qui est fait avec le sable; mais ce strass est souvent trop blanc et jette moins de feu que celui qui est légèrement jaune.

STRASS COLORÉS.

Ces verres sont destinés à reproduire des imitations de pierres naturelles. Leur préparation exige de grandes précautions.

On obtient les strass colorés en faisant fondre le strass blanc avec des oxides métalliques. Nous donnerons ici quelques unes de ces compositions:

TOPAZE.	{	Strass blanc.	1000
		Verre d'antimoine	40
		Pourpre de Cassius.	1

Cette pierre présente quelquefois pendant sa fabrication des changements de teinte remarquables; elle peut passer du jaune au rouge rubis, suivant la température et la durée du feu.

RUBIS. On obtient cette pierre artificielle en fondant 1 p. de matière topaze avec 8 p. de strass blanc pendant 3 heures; en réchauffant ensuite la masse vitreuse au chalumeau, on la voit prendre sa belle teinte rouge.

ÉMERAUDE.	{	Strass incolore	1000
		Oxide de cuivre pur	8
		Oxide de chrome.	0,2
SAPHIR	{	Strass incolore.	1000
		Oxide de cobalt.	15
AMÉTHYSTE	{	Strass incolore.	1000
		Oxide de manganèse	8
		Oxide de cobalt.	5
		Pourpre de Cassius.	0,2

PEINTURE SUR VERRE.

AIGUE-MARINE . . .	{	Strass incolore	1000
		Verre d'antimoine	7
		Oxide de cobalt	0,4
GRENAT STYRIEN . . .	{	Strass incolore	1000
		Verre d'antimoine	500
		Pourpre de Cassius	4
		Oxide de manganèse	4

AVENTURINE.

On a fabriqué depuis longtemps à Venise, par des procédés tenus secrets, un verre contenant dans sa masse des cristaux octaédriques et brillants de cuivre métallique.

Malgré des efforts tentés à différentes reprises, on n'avait pas jusqu'à présent reproduit en France l'aventurine de Venise dont le prix est très élevé. Le secret de cette fabrication vient d'être trouvé récemment (MM. Clémantot et Fremy). L'aventurine s'obtient en chauffant, en présence d'une masse vitreuse, un mélange de silicate de protoxide de fer et de protoxide de cuivre. Dans cette réaction, le silicate de protoxide de fer s'empare de l'oxigène du protoxide de cuivre, le réduit et se transforme en silicate de peroxide de fer qui ne colore pas sensiblement la masse; le cuivre régénéré cristallise alors en octaèdres parfaitement réguliers.

Pour obtenir de l'aventurine, présentant toutes les qualités qu'exige la bijouterie, il faut se placer dans des circonstances de température que la pratique peut seule indiquer et qui rendent cette fabrication assez difficile.

HYALITHE.

On donne le nom d'hyalithe à un verre ordinairement coloré en noir, que l'on obtient en faisant fondre avec du verre ordinaire, des os calcinés, des scories de forge, du poussier de charbon, des basaltes, des laves, etc. L'hyalithe est souvent aussi dure que la porcelaine et peut la remplacer dans plusieurs de ses usages.

PEINTURE SUR VERRE.

On emploie pour la peinture sur verre deux procédés différents.

Dans le premier procédé, le verre est coloré dans sa masse par des oxides métalliques, et découpé ensuite: les fragments sont réunis au moyen des feuilles de plomb.

Le second procédé consiste à peindre le verre comme on peint la porcelaine, et à le cuire ensuite à la moufle.

En combinant ces deux procédés, on obtient des vitraux colorés d'un bel effet.

Les couleurs employées dans la peinture sur verre doivent avoir une transparence que ne demande pas la peinture sur porcelaine. Aussi préfère-t-on, pour la peinture sur verre, l'oxide de cuivre à l'oxide de chrome pour produire les teintes vertes; l'oxide de chrome ne donnant que des couleurs opaques.

Dans la peinture sur verre, on peut faire usage des deux surfaces du verre; la surface placée extérieurement reçoit en général toutes les ombres qui sont ainsi plus vives et plus arrêtées.

Analyse du verre.

Nous supposerons que le verre à analyser contient de la silice, de l'alumine, de la chaux, de l'oxide de fer, de la potasse et de la soude.

On pèse 5 grammes de verre réduit préalablement en poudre fine, on les fond au creuset de platine avec 25 grammes de carbonate de soude; le produit de cette calcination est traité par l'acide chlorhydrique, qui dissout tous les oxides et même la silice.

La liqueur est évaporée à siccité, et le résidu est chauffé à 200 ou 300°; la silice, qui était d'abord soluble dans l'acide chlorhydrique, devient insoluble; on reprend le résidu par de l'eau légèrement acidulée, qui dissout les oxides et laisse la silice pure, qui est lavée avec soin, puis desséchée et pesée.

La liqueur d'où l'on a séparé la silice est traitée par un excès d'ammoniaque; il se forme un précipité d'oxide de fer et d'alumine; la chaux reste en dissolution à l'état de chlorure de calcium; on la précipite par l'oxalate d'ammoniaque, qui produit de l'oxalate de chaux insoluble; ce sel, calciné avec l'acide sulfurique, donne du sulfate de chaux, dont le poids fait connaître la quantité de chaux qui se trouvait dans le verre.

Pour déterminer la proportion d'oxide de fer et d'alumine, on fait bouillir le précipité formé par l'ammoniaque, avec un excès de potasse, qui dissout l'alumine et laisse le peroxide de fer dont on détermine le poids. L'aluminate de potasse, qui reste en dissolution dans la potasse, est décomposé par l'acide chlorhydrique; la liqueur est traitée par le carbonate d'ammoniaque qui précipite l'alumine pure.

On a déterminé ainsi la silice, l'alumine, l'oxide de fer et la chaux contenues dans la substance siliceuse. Il reste à trouver la proportion de potasse et de soude.

On réduit en poudre 5 grammes de verre, et on les traite dans une capsule de platine par l'acide fluorhydrique, qui forme du fluorure de silicium gazeux, et rend le verre attaquable par les acides. La masse est évaporée à siccité avec de l'acide sulfurique. On reprend le résidu par l'acide sulfurique étendu qui dissout la potasse, la soude, l'alumine, l'oxide de fer et des traces de chaux. On précipite les trois dernières bases par le carbonate d'ammoniaque, et la liqueur évaporée à sec et calcinée légè-

rement, donne le poids des deux sulfates de potasse et de soude. Ces deux sels sont repris par l'eau et transformés en chlorures au moyen du chlorure de barium ; leur dissolution concentrée est alors traitée par le chlorure de platine en présence de l'alcool, qui précipite seulement la potasse à l'état de chlorure double de potassium et de platine ; ce composé correspond à une quantité de potasse qu'il est facile de calculer. Connaissant le poids de la potasse, on en déduit par différence celui de la soude.

Lorsque le verre à analyser contient de l'oxide de plomb, on le traite par le carbonate de soude ; le résidu est repris par de l'acide azotique ; la liqueur est évaporée à sec, afin de rendre la silice insoluble ; on reprend le résidu par l'eau, et l'on fait passer dans la liqueur filtrée un courant d'acide sulfhydrique qui précipite le plomb à l'état de sulfure que l'on transforme en sulfate de plomb par l'acide azotique. Le poids de ce sel fait connaître la proportion d'oxide de plomb.

Si le verre contient de la magnésie, on l'attaque par le carbonate de soude ; la masse est reprise par l'acide chlorhydrique ; on en sépare la silice par la méthode décrite précédemment. On précipite, en présence d'un excès de sel ammoniac, l'oxide de fer et l'alumine par l'ammoniaque. La liqueur est traitée par de l'oxalate d'ammoniaque qui ne précipite que la chaux en présence du sel ammoniac ; la liqueur filtrée, soumise à l'évaporation avec un excès de carbonate de potasse, laisse déposer du carbonate de magnésie insoluble qui donne par la calcination la magnésie pure.

La magnésie peut encore être dosée en attaquant le verre par le carbonate de barite ; la silice, la barite, la chaux, l'alumine et l'oxide de fer sont séparés par les méthodes ordinaires ; la magnésie, la soude et la potasse restent dans la liqueur à l'état de sulfates.

On traite la dissolution de ces trois sels par un léger excès d'acétate de barite ; il se forme par double échange du sulfate de barite insoluble et des acétates de magnésie, de potasse ou de soude qui sont solubles. La dissolution de ces derniers sels est évaporée à sec, et le résidu est calciné au rouge dans un creuset de platine ; on obtient un résidu formé de carbonates alcalins, de magnésie, et de carbonate de barite ; ce résidu est traité par l'eau ; les carbonates alcalins seuls se dissolvent, on les évapore avec un excès d'acide sulfurique, et l'on calcine au rouge vif : les sulfates acides se changent en sulfates neutres que l'on analyse par les procédés ordinaires.

Le résidu laissé par l'eau après la calcination des acétates, et qui se compose de magnésie et de carbonate de barite, est repris par de l'acide sulfurique faible, qui ne dissout que la magnésie. On évapore cette dissolution à siccité, et l'on calcine au rouge sombre le sulfate de magnésie, pour le débarrasser de l'acide sulfurique en excès. Le poids de ce sel neutre indique la quantité de magnésie contenue dans le verre.

Les méthodes que nous venons de décrire pour analyser les verres s'appliquent à l'analyse de la porcelaine, et de la plupart des substances siliceuses.

GÉNÉRALITÉS SUR LES POTERIES (1).

On donne le nom de poteries aux différents objets fabriqués avec des argiles soumises à l'action du feu.

L'argile, que nous avons considérée précédemment comme un silicate d'alumine, forme la base de toutes les pâtes céramiques. Toutefois, les poteries ne se fabriquent pas avec l'argile seule, qui, lorsqu'on la calcine, se fendille irrégulièrement et éprouve un retrait considérable.

Pour obtenir les pâtes céramiques, on ajoute à l'argile une substance que l'on nomme *dégraissante*, et qui forme, en s'unissant à l'argile sous l'influence de la chaleur, un mélange homogène pouvant, comme le grès et la porcelaine, éprouver au feu un retrait régulier et une sorte de demi-fusion.

Toute pâte céramique se compose donc d'une substance argileuse plastique et d'une substance dégraissante.

Les principales matières plastiques sont : les argiles, les marnes, la magnésite (silicate de magnésie), le kaolin, les talcs.

Les matières non plastiques ou dégraissantes, sont : le silex, les sables, le quartz, le feldspath, la craie, les os calcinés, le sulfate de barite.

La nature et la proportion des bases qui entrent dans la composition d'une pâte céramique, ont une grande influence sur la qualité d'une poterie. Ainsi la silice unie à l'alumine pure formerait le type d'une pâte complètement infusible, qui conviendrait à la fabrication des briques réfractaires.

La chaux, la magnésie, l'oxide de fer ajoutés à la silice et à l'alumine produisent une pâte céramique qui par la chaleur peut éprouver une sorte de fritte, une demi-fusion.

La potasse et la soude donnent de la fusibilité à la pâte, la rendent propre à la fabrication de la porcelaine en la rapprochant de la composition des verres.

La préparation des différentes poteries fines se compose d'une série d'opérations dont nous donnerons sommairement les détails.

Lavage.

Les argiles sont ordinairement mélangées avec des cailloux et des substances siliceuses pouvant nuire à la fabrication. On les enlève en mettant l'argile en suspension dans l'eau.

(1) Les détails que nous allons donner sur les poteries sont extraits en grande partie de l'excellent ouvrage de M. Brongniart sur les arts céramiques.

Les cailloux ayant une pesanteur spécifique plus grande que celle de l'argile, tombent immédiatement au fond de l'eau, qui décantée rapidement laisse déposer par le repos de l'argile pure.

Broyage.

Les substances qui entrent dans la composition des pâtes céramiques, telles que le quartz, le silice, le feldspath, ont souvent une grande dureté.

Pour les réduire en poudre, on les broie à la meule, après les avoir rendues plus friables en les faisant rougir et les refroidissant subitement par une immersion dans l'eau froide.

Mélange intime des matières.

Lorsque les matériaux des pâtes céramiques sont amenés à l'état de ténuité voulue, on en opère le mélange au moyen de l'eau. Les matières doivent être prises à l'état de bouillie claire; une trop grande proportion d'eau déterminerait la séparation des matières solides suivant leur densité.

Le mélange une fois formé ne peut être abandonné à lui-même, d'abord parce qu'il n'est pas maniable, et ensuite parce que les substances qui le composent étant d'inégale pesanteur, pourraient se séparer.

L'opération qui enlève à la pâte son excès d'humidité, porte le nom de *ressuage* ou *raffermissement des pâtes*: on l'exécute en soumettant la pâte à l'air, ou en la plaçant dans des caisses poreuses en plâtre, ou dans des cuves en terre cuite légèrement chauffées.

La pâte amenée par le ressuage à un état de fermeté suffisant pour être travaillée, a besoin d'être pétrie, battue, maniée, pour acquérir l'homogénéité désirable. L'opération du *pétrissage*, essentielle pour la plupart des pâtes, est exécutée par un ouvrier marchant pieds nus sur une aire en bois ou en pierre, qui pétrit la pâte en piétinant du centre à la circonférence.

Dans les fabrications de poteries communes, telles que celles des briques, des tuiles, de la faïence commune, etc., on emploie la pâte dès qu'elle a subi les préparations précédentes; mais pour les fabrications de poteries fines, on soumet la pâte à une façon préparatoire qui porte le nom d'*ébauchage*, et ensuite au *battage* et au *coupage*.

Une dernière opération contribue à donner à la pâte céramique une homogénéité parfaite; elle consiste à abandonner pendant plusieurs mois la pâte dans des caves humides: on l'appelle *pourriture des pâtes*.

Un séjour dans un lieu humide fait éprouver aux matières organiques contenues dans la pâte une sorte de putréfaction, les noircit et détermine probablement dans la masse un dégagement de gaz qui rend le mélange plus homogène. Nous devons dire cependant que l'utilité de la pourriture des pâtes n'est pas parfaitement établie; il arrive souvent que dans une

fabrique de porcelaine, pour les nécessités de la fabrication, on est obligé d'employer les pâtes peu de temps après leur préparation ; on a reconnu que les objets fabriqués avec cette pâte nouvelle ne sont pas plus défectueux que ceux qui ont été faits avec la pâte ancienne.

Lorsque la pâte céramique est faite, on procède à la *façon*.

Nous ne décrirons pas ici les procédés qui sont employés pour façonner les pièces. Nous dirons seulement que la façon se donne soit en plaçant la pâte humide sur un tour à potier qui est mis en mouvement par le pied, et en façonnant la pièce avec les mains, c'est ce que l'on nomme *l'ébauchage* ; soit en appliquant la pâte dans des moules poreux qui sont ordinairement en plâtre ; cette opération porte le nom de *moulage*. On façonne aussi les pièces à l'aide du *coulage* qui consiste à couler, dans un moule poreux, une pâte formant une bouillie très claire et qui en raison de la porosité du moule s'applique contre ses parois et en épouse la forme.

VERNIS.

Lorsque les pièces sont façonnées, et parfaitement sèches, tantôt on les passe immédiatement au four pour leur donner une demi-cuisson ou une cuisson complète ; tantôt avant toute cuisson ou après la demi-cuisson, on les recouvre d'un enduit vitreux, qui se nomme *émail*, *verniss*, *couverte*, et qui est destiné à rendre les poteries imperméables aux liquides, à détruire leur rugosité, à masquer leur couleur rougeâtre, et à leur donner des teintes agréables à l'œil.

Un bon vernis doit s'étendre uniformément à la surface de la poterie, sans pénétrer trop avant ; sinon il s'effacerait et deviendrait ce qu'on appelle un vernis *terne*, *desséché*, *ressuyé*.

Le degré de fusibilité d'un vernis doit être approprié à la pâte ; trop d'infusibilité l'empêche de s'étendre.

Une des conditions importantes et aussi la plus difficile à remplir dans l'application d'un vernis, est de mettre sa dilatation en rapport avec celle de la pâte, sans quoi le vernis forme ce que l'on appelle des *tressaillures*. Ces tressaillures nuisent beaucoup à la qualité de la poterie, surtout lorsque sa pâte est poreuse ; elles permettent les infiltrations de liquides et de substances grasses. Cependant lorsque les tressaillures sont disposées symétriquement comme dans certaines porcelaines de Chine, elles donnent du prix aux pièces, qui portent alors le nom de *Porcelaines truitées*.

Les principaux vernis sont le feldspath, les ponces, le sel marin, les alcalis, l'acide borique, le phosphate de chaux, le sulfate de barite, les silicates de plomb, l'acide stannique, les sulfates métalliques, les oxydes de plomb, de manganèse, de fer, de cuivre.

Les vernis transparents sont produits par des corps alcalins et vitreux,

par le feldspath, l'oxide de plomb. Les vernis opaques s'obtiennent au moyen de l'acide stannique ou du phosphate de chaux. Les vernis colorés se font avec les oxides et les sulfures métalliques.

On applique les vernis de différentes manières : lorsque les pâtes sont encore poreuses, on les vernit en les plongeant dans de l'eau qui tient en suspension la couverte. Si la pâte a été cuite, on pose le vernis par arrosement ou aspersion.

Quelquefois on applique le vernis par volatilisation, en dégagant dans le four une vapeur saline ou métallique comme le sel marin, qui, s'élevant sur les pièces portées à l'incandescence, est décomposé par l'action de la silice et de la vapeur d'eau, et forme du silicate de soude qui vitrifie leur surface.

Souvent le vernis se cuit à la même température que la pâte comme dans les poteries communes ; mais souvent aussi le vernis doit être cuit à une température beaucoup plus basse que la pâte ; la pièce exige alors une cuisson double. On commence par faire cuire complètement la pâte, et on la transforme en ce qu'on appelle un *biscuit* ; on cuit en second lieu le vernis que l'on applique sur le biscuit par arrosement ou aspersion.

Cuisson des pâtes.

La cuisson des poteries a pour effet de leur donner assez de solidité pour qu'on puisse les manier sans les briser ; elle les rend en outre imperméables aux liquides.

L'échelle de température de cuisson est très étendue ; elle va depuis 50 degrés du thermomètre centigrade jusqu'à 140° du pyromètre de Wedgwood, c'est-à-dire au point de fusion de la fonte.

La forme des fours à cuire les poteries est variable ; cependant pour les poteries fines, telles que la porcelaine, la faïence, on a généralement adopté les *fours à alandier*, du nom des bouches qui sont placées à leur base (pl. 22, fig. 1).

On donne le nom d'*encastage* à l'opération qui met les pièces en état de subir, sans être déformées, l'action du feu de cuisson. Pour encaster, on place les pièces dans des espèces de supports ou dans des étuis de terre, nommés *cassettes*, et par corruption *gazettes* ; qui sont faits en terre réfractaire, moins fusible que la pâte céramique. La manière d'encaster les poteries varie suivant leur espèce. Lorsque les poteries sont recouvertes d'un vernis qui doit se vitrifier par le feu, on les fait porter par les points les plus petits et les moins nombreux possible. Le fond des cassettes est toujours couvert de sable, pour que les pièces ne puissent pas y adhérer.

On donne le nom d'*enfournement* à la manière dont les pièces sont placées dans le four.

Les combustibles employés dans la cuisson des poteries sont le bois, la houille et la tourbe. Les combustibles destinés aux fours à poterie

doivent brûler avec flamme. Le bois est le plus généralement adopté pour les poteries fines.

Pour juger de la température d'un four à poterie, on introduit dans son intérieur de petites pièces nommées *montres*, qui sont de même nature que les poteries que l'on veut cuire. On retire de temps en temps les montres qui indiquent, par les altérations qu'elles ont éprouvées, l'état de cuisson de la pâte.

L'action du feu produit sur les pâtes céramiques les modifications suivantes: l'eau est d'abord chassée des pâtes céramiques sous l'influence de la chaleur. Lorsque les pièces ont été préalablement desséchées avant la cuisson, elles restent poreuses et perméables: c'est ainsi que l'on fabrique les vases servant à rafraîchir l'eau que l'on nomme *alcarazzas*. Si la composition des pâtes permet aux molécules de se rapprocher les unes des autres par la cuisson, les poteries éprouvent alors une diminution de volume qui porte le nom de *retraite*.

La retraite est différente selon la température de cuisson, la nature des pâtes et le mode de fabrication; elle varie depuis un douzième jusqu'à un cinquième en dimension linéaire. La retraite n'est pas la même dans toutes les dimensions; elle est ordinairement plus grande dans le sens vertical que dans le sens horizontal.

Le calcul de la retraite qu'une pièce doit éprouver pendant la cuisson, pour qu'elle ne perde rien de l'élégance et de la régularité de sa forme est un des points les plus délicats de l'art du potier.

DÉCORATION DES POTERIES.

Les substances que l'on emploie pour décorer les poteries peuvent être divisées en quatre classes.

- 1° Les couleurs vitrifiables proprement dites.
- 2° Les engobes, qui sont des matières terreuses fixées par un fondant vitreux.
- 3° Les métaux à l'état métallique.
- 4° Les lustres métalliques.

Les substances vitrifiables qui servent à décorer les poteries doivent remplir plusieurs conditions indispensables à leur usage. Elles doivent :

- 1° Être fusibles et inaltérables à une température rouge, ce qui exclut toute matière organique, se volatilissant et se décomposant par la chaleur;
- 2° Adhérer fortement aux corps sur lesquels on les applique;
- 3° Conserver un aspect vitreux après la cuisson;
- 4° Être inattaquables par l'air, l'humidité et les gaz qui peuvent exister dans l'atmosphère;
- 5° Être en rapport de dilatabilité avec les différentes poteries;

6° Être plus fusibles que les poteries elles-mêmes et assez dures pour résister au frottement.

Les fondants sont des matières vitrifiables incolores qu'on ajoute aux oxydes métalliques et aux métaux pour les faire adhérer aux poteries.

Les matières qui entrent dans la composition des fondants sont, le sable, le feldspath, le borax ou bien l'acide borique, le nitre, le carbonate de potasse, le carbonate de soude, le minium, la litharge, l'oxyde de bismuth.

Dans la décoration des poteries, on distingue d'une part la coloration de leur pâte, et de l'autre l'application de couleurs vitrifiables à leur surface sur leur enduit.

Lorsqu'on se propose de colorer la pâte, la couleur doit résister à la température de cuisson de la poterie, sans éprouver d'altération; aussi les poteries qui se cuisent à une température très élevée, telles que la porcelaine dure, n'admettent-elles qu'un nombre de couleurs très limité.

Lorsqu'au contraire on donne de la fusibilité à la pâte par l'addition de substances vitrifiables, comme pour la porcelaine tendre ou le grès cérame, la pâte peut recevoir des colorations assez variées.

Les couleurs pouvant résister sans altération à la température nécessaire pour cuire les vernis, les émaux ou couvertes de poteries, se nomment *couleurs au grand feu*. Celles qui ne peuvent supporter une température aussi élevée sans s'altérer, sont appelées *couleurs de moufle* ou *de réverbère*.

Les couleurs au grand feu ne sont pas nombreuses. Pour les porcelaines dures on ne connaît que le bleu de cobalt, le vert de chrome, les bruns de fer, de manganèse et de chromate de fer, les jaunes obtenus avec l'oxyde de titane, les noirs d'urane.

Pour la porcelaine tendre, on emploie les violets rouges et bruns de manganèse, de cuivre et de fer; pour les faïences fines et communes, les jaunes d'antimoine, les bruns de manganèse, les verts de cuivre, et les bleus de chrome.

Le nombre des couleurs de moufle est au contraire considérable; on emploie à la manufacture de Sèvres soixante-quinze compositions différentes. Ces couleurs sont broyées dans un mortier de porcelaine, avec de l'essence de lavande ou de térébenthine épaissie à l'air et appliquées ensuite sur la poterie que l'on cuit au fourneau à moufle.

La peinture sur porcelaine se fait en général à deux feux: on cuit d'abord l'ébauche; on la retouche et on la cuit de nouveau.

Nous croyons inutile de donner ici la composition de toutes les couleurs de moufle; nous dirons seulement quels sont les corps qui entrent dans les principales couleurs.

Bleu. — Oxyde de cobalt.

Rouge. — Protoxyde de cuivre, pourpre de Cassius, peroxyde de fer.

Vert. — Oxide de chrome , bi-oxide de cuivre , mélange d'oxide de cobalt , d'acide antimonieux et d'oxide de plomb.

Jaune. — Oxide d'uranium , chromate de plomb , certaines combinaisons d'argent , sous-sulfate de fer , mélange d'antimoniate d'antimoine et d'oxide de plomb.

Violet. — Oxide de manganèse , pourpre de Cassius.

Noir. — Mélange d'oxide de fer , d'oxidé de manganèse et d'oxidé de cobalt.

Blanc. — Émail ordinaire.

On donne le nom de *lustres métalliques* à un genre de décoration dans lequel les couleurs participent de l'éclat des métaux , ou dans lequel les métaux apparaissent pendant la cuisson avec leur éclat naturel , sans être soumis au *brunissage*.

Le lustre d'or s'obtient en appliquant un mélange d'or fulminant et d'essence de térébenthine à la surface d'une poterie , et en la passant au feu de moufle.

Le lustre cantharide présente des teintes vives et brillantes , à reflets verdâtres. Ce lustre est produit par la réduction du chlorure d'argent sous l'influence de vapeurs combustibles. On l'obtient en appliquant d'abord à la surface d'une poterie un mélange de vernis vitrifiable d'oxide de bismuth et de chlorure d'argent , en faisant rougir la pièce au feu de moufle , et en l'exposant ensuite dans cet état à la fumée d'un combustible.

On applique l'or sur la porcelaine en précipitant ce métal du perchlore au moyen du sulfate de protoxide de fer : on le mélange avec un peu d'oxide de bismuth qui sert de fondant , puis on le met sur la poterie recouverte de son vernis et d'un enduit d'essence de térébenthine qui détermine l'adhérence de l'or.

Les métaux passés au feu perdent une partie de leur éclat ; l'or devient mat. On lui rend son poli en le frottant avec un corps dur. Cette opération porte le nom de *brunissage*. On ébauche avec un brunissoir en agate , et l'on finit avec un brunissoir d'hématite.

Après avoir présenté des notions générales relatives aux propriétés des pâtes céramiques , il nous reste à examiner maintenant les principales espèces de poteries.

Nous diviserons , avec M. Brongniart , les poteries en 7 classes :

Première classe. — Terres cuites , comprenant les briques , les carreaux , les tuiles , les fourneaux de laboratoire , les chaufferettes , les pots à fleurs , les tuyaux de conduite pour la fumée , etc.

Deuxième classe. — Poteries communes.

Troisième classe. — Faïences communes ou italiennes.

Quatrième classe. — Faïences fines ou anglaises.

Cinquième classe. — Grès cérames ou poteries de grès.

BRIQUES.

Sixième classe. — Porcelaines dures ou chinoises.

Septième classe. — Porcelaine tendre ou française.

TERRES CUITES.

Ces produits céramiques ne sont ordinairement recouverts d'aucun vernis, leur pâte est souvent hétérogène, à texture poreuse, composée d'argile figuline ou de marne argileuse ; cette pâte est marchée et quelquefois lavée ; elle est dégraissée soit avec du sable, soit avec du ciment ou des escarbilles.

L'enduit vitreux qui recouvre les terres cuites est généralement plombéux.

Le façonnage est grossier ; il se fait à la main, et rarement dans des moules.

La cuisson, très variable, s'étend depuis la dessiccation au soleil, jusqu'à la cuisson des grès.

Le four est formé avec les pièces que l'on veut cuire.

Le combustible est la houille, la tourbe ou le bois.

BRIQUES.

On appelle briques des pierres artificielles destinées à remplacer la pierre naturelle dans la construction des bâtiments ou des fourneaux.

Les propriétés des briques doivent varier suivant les usages auxquels on les applique. Il faut qu'une brique que l'on destine aux bâtiments soit assez solide pour être taillée nettement, et cuite à une température assez élevée pour ne pas se laisser dégrader par les agents atmosphériques. Une bonne brique pour construction ordinaire supporte une pression assez forte sans s'écraser ; elle ne doit pas se désagréger dans l'eau, ni en absorber une trop grande quantité ; ce que l'on constate en pesant une brique avant et après l'immersion.

La nature présente souvent des terres qui sont immédiatement propres à la fabrication des briques de construction. Ainsi à l'embouchure des grands fleuves, on trouve presque toujours de la terre qui convient à la fabrication des briques pour construction ; du reste la terre franche, c'est-à-dire la terre végétale jaune la plus commune convient généralement à la fabrication des briques.

Les briques employées pour la construction des fourneaux doivent être réfractaires, et résister pendant longtemps à l'action des cendres du combustible. Les briques réfractaires sont faites avec de l'argile plastique, ne contenant ni gypse, ni calcaire, ni fer oxidé ; cette argile est soumise à un lavage qui la débarrasse des substances étrangères qu'elle contient. On la dégraisse avec du ciment de cette argile, fait exprès et réduit en poussière. Le sable même le plus pur, mélangé à l'argile, ne

formerait pas de briques infusibles. Une bonne brique réfractaire doit être à peine colorée, parce que l'oxide de fer qui colore les briques en rouge leur donne de la fusibilité.

Les briques se façonnent à la main ou à la mécanique; deux ouvriers en travaillant à la main peuvent faire de 6 à 700 briques par jour.

Les briques se cuisent à la tourbe, à la houille ou au bois. Le fourneau dans lequel les briques sont cuites est construit presque en totalité avec des briques que l'on destine à la cuisson; la base du fourneau est la seule partie qui soit faite avec des briques anciennes. Un fourneau se compose d'environ 400 milliers de briques; il faut de vingt à vingt-cinq jours pour les cuire.

Le procédé flamand, dans lequel les briques sont cuites avec la houille, est le plus économique.

TUILES, CARREAUX.

La fabrication des tuiles et des carreaux a beaucoup d'analogie avec celle des briques, mais n'exige pas que la terre soit réfractaire.

Les bonnes tuiles sont imperméables à l'eau; les tuiles poreuses sont constamment humides, les mousses s'y développent facilement et déterminent leur altération.

Pour rendre les tuiles imperméables, on augmente la densité de la pâte, ou bien on les recouvre d'un vernis plombé que l'on obtient avec le sulfure de plomb qui porte le nom d'*alquifoux*.

CREUSETS.

La principale qualité des creusets est de résister à des températures fort élevées.

Les creusets les plus réfractaires sont formés par un mélange d'argile et de graphite.

On emploie quelquefois des creusets de porcelaine, qui ont l'avantage d'être réfractaires et imperméables; mais ces creusets, d'ailleurs d'un prix élevé, se cassent assez facilement par les variations de température.

On fait usage dans les laboratoires de chimie des creusets qui portent le nom de *Creusets de Hesse*, qui ont l'inconvénient d'être poreux et ne peuvent contenir ni le nitre ni sel marin en fusion, mais qui peuvent résister à une chaleur très élevée et à des changements brusques de température. Ces creusets sont fabriqués avec un mélange d'argile réfractaire et de sable quartzéux. La grande quantité de silice qu'ils contiennent les rend du reste facilement attaquables par l'oxide de plomb.

On fabrique à Paris des creusets que l'on nomme *Creusets de Paris*; ils sont de bonne qualité, contiennent moins de silice que les creusets de Hesse, et résistent plus longtemps à l'action de la litharge.

La pâte des creusets est formée d'argile crue, qui en constitue la partie plastique, et d'argile cuite à une température rouge, qui devient la matière dégraissante. On peut remplacer l'argile par de petits fragments de coke ou des tessons réduits en poussière. L'argile crue que l'on emploie dans cette fabrication est débarrassée des corps étrangers par le tamisage et la décantation.

ALCARAZZAS.

On emploie dans certains pays chauds des vases nommés *alcarazzas*, qui servent à rafraîchir l'eau; ces vases laissent suinter à l'extérieur une certaine quantité d'eau, qui, en s'évaporant, abaisse la température du liquide.

Ils sont faits avec une argile qui a été rendue poreuse par l'introduction d'une grande quantité de sable; pour les cuire, on ne les soumet qu'à une très légère calcination.

POTERIE COMMUNE.

Cette poterie est à pâte homogène, tendre, à cassure terreuse, à texture poreuse; elle est opaque et recouverte d'un vernis translucide plombifère.

La pâte est composée d'argile, de marne argileuse et de sable; l'enduit vitreux qui la recouvre est principalement plombifère et s'obtient avec la galène (alquifoux), ou bien avec de la litharge; cet enduit est coloré avec de l'oxide de manganèse ou de l'oxide de cuivre.

Ces poteries, d'un usage très répandu, se vendent à des prix modiques; la porosité de la pâte leur fait supporter facilement les variations de température: leur emploi présente du reste quelques inconvénients; la couverture en est très tendre et se laisse facilement rayer par les instruments de table; ces poteries s'empuantissent très rapidement, et de plus, tous les acides attaquent leur vernis qui contient du plomb et du cuivre, et peuvent former des sels vénéneux.

FAÏENCE COMMUNE OU ITALIENNE, A COUVERTE OPAQUE.

La pâte de cette poterie est opaque, légèrement colorée, tendre, à texture lâche, à cassure terreuse; elle est recouverte d'un vernis opaque, ordinairement stannifère.

Cette faïence est composée d'argile figuline, de marne argileuse, de marne calcaire et de sable; les argiles qui entrent dans la pâte sont lavées. Le façonnage en est grossier, et se pratique sur le tour.

La cuisson de ces pièces est double; on les cuit d'abord en biscuit au rouge blanc. On les recouvre ensuite de leur vernis pour les cuire de nouveau. Le même four sert à la fois pour le cru et le vernis; le cru est

cuit en biscuit dans le haut du four, et le vernis dans le bas. Les pièces sont placées dans des cazettes.

Cette espèce de faïence se fabrique principalement à Paris, à Sceaux, à Rouen, à Nevers, à Lunéville, etc. Elle offre peu de résistance, mais supporte assez bien l'action du feu dans les usages domestiques.

La porosité et la coloration de la pâte sont corrigées par un vernis stannifère épais et opaque, qui est sujet à tressaillir. Souvent même cet émail se fendille et se détache en écailles.

M. Barral a examiné avec le plus grand soin les différentes causes qui déterminent les gerçures des faïences pour poêles et pour panneaux de cheminées. Ces faïences, destinées à supporter une chaleur souvent assez forte, sont ordinairement fabriquées avec un mélange de 2 parties d'argile crue et 1 partie d'argile cuite ou de sable : les grains de sable ou d'argile cuite que l'on introduit dans cette pâte lui donnent de l'élasticité; mais l'émail ne se dilate pas comme le biscuit et se fendille presque toujours. M. Barral a reconnu qu'en ajoutant à la pâte une petite quantité d'un fondant, tel qu'une fritte de potasse ou de soude, ou bien du carbonate de chaux, on pouvait éviter les gerçures : ce procédé est suivi maintenant dans toutes les fabriques de grands panneaux de cheminées : il suffit même de mettre sur la pâte ancienne, comme intermédiaire entre le biscuit et l'émail, une couche mince de la pâte plus fusible, pour obtenir une faïence qui ne se gerce pas au feu.

FAÏENCE FINE OU ANGLAISE, A COUVERTE TRANSPARENTE.

La pâte de cette poterie est blanche, opaque, à texture très fine, dense et sonore. Elle est recouverte d'un vernis plombifère et transparent; la pâte est essentiellement formée d'argile plastique lavée et de silex broyé fin; elle contient quelquefois un peu de craie.

Le vernis est formé de silice, de feldspath, de soude et d'oxide de plomb. Cet enduit, délayé dans l'eau à l'état de bouillie épaisse, est appliqué par immersion ou par arrosage.

Le façonnage est très soigné, et les pièces sont minces et légères.

La cuisson est double; la pâte est d'abord cuite en biscuit à 100° du pyromètre de Wedgwood. Le vernis n'est cuit qu'à 20 ou 30° du même pyromètre. Les fours sont cylindriques; le nombre des alandiers varie de 6 à 12. On les chauffe au bois ou à la houille; l'encastage se fait dans des cazettes fermées.

Cette poterie est estimée; mais elle présente plusieurs inconvénients dans l'usage; elle ne va pas au feu; son vernis est tendre et se laisse entamer par les instruments de fer et d'acier; la pâte est poreuse et s'empuantit facilement.

Les bonnes faïences fines se fabriquent à Choisy, à Creil, à Chantilly, à Montereau.

Les pipes sont faites avec les mêmes terres que les faïences fines; seulement elles ne sont pas cuites à une température aussi élevée et n'ont pas de couvertes.

GRÈS.

On donne le nom de grès à une poterie à pâte dense, très dure, sonore, opaque, à grains plus ou moins fins, de couleurs variées. Les grès sont recouverts dans quelques cas d'un vernis vitreux, ou plombifère, ou terreux.

La pâte est essentiellement composée d'argile plastique dégraissée par du sable, du silex, ou du ciment de grès.

L'enduit vitreux est tantôt salin et produit par la volatilisation du sel marin; tantôt il est plombifère et contient du quartz, du feldspath, de la barite; souvent on le fait avec du laitier de forge, de la ponce, des scories volcaniques.

La cuisson du grès est presque toujours simple: elle exige une température très élevée de 120° du pyromètre de Wedgwood, et dure souvent 8 jours.

Ces poteries sont solides, dures, imperméables sans le secours d'aucun vernis; mais elles ont l'inconvénient d'être fragiles par le choc et les changements brusques de température, et d'aller difficilement au feu.

On distingue, dans cette espèce de poterie, les grès communs et les grès fins.

La pâte des grès communs est toujours jaunâtre, formée d'argile plastique, dégraissée quelquefois par du sable quartzueux et recouverte de craie. Les grès fins diffèrent beaucoup des grès communs par leur composition et se rapprochent plutôt de la porcelaine. On les forme avec les corps suivants:

Argile plastique blanche.	25
Kaolin argileux	25
Feldspath..	50

On colore ces grès avec des oxides métalliques. Le cobalt les colore en bleu; les oxides de manganèse et de fer produisent une coloration noire; l'oxide d'antimoine donne le jaune, l'oxide de nickel forme le vert pâle.

PORCELAINE DURE OU CHINOISE.

La porcelaine dure est une poterie dont la pâte est fine quoique grenue, dure, translucide; sa couverte est dure et ne se fond qu'à une température élevée.

La pâte est formée de deux éléments: l'un argileux, infusible, c'est le kaolin, ou l'argile plastique pure et blanche, ou bien la magnésite; l'autre est fusible, c'est le feldspath seul, ou bien le sable siliceux, la craie et le gypse pris séparément ou réunis ensemble de différentes manières.

La couverte consiste en feldspath quartzeux seul, ou mêlé avec du gypse ou de la pâte cuite et broyée.

La pâte est soumise aux manipulations indiquées pour les autres poteries, mais qui sont exécutées avec plus de soin. Le façonnage de la porcelaine est très délicat; à la cuisson, la porcelaine manifeste plus que toute autre poterie les différences de compression les plus légères.

La porcelaine exige deux cuissons; la première donne ce que l'on appelle le *dégourdi*, et a pour objet de raffermir assez la pâte pour qu'on puisse la recouvrir de la couverte par immersion. Cette cuisson se fait, en général, dans l'étage supérieur du four, à une température de 60° du pyromètre, et ne détermine pas un changement sensible dans le volume des pièces; dans cette opération, la pâte perd environ le huitième de son poids.

La seconde cuisson de la porcelaine se fait dans la partie la plus basse du four, et exige une température de 140° du pyromètre de Wedgwood. La pâte se ramollit, devient translucide, et éprouve une retraite considérable.

Les pièces sont placées dans des cazettes faites en terre assez réfractaire pour résister à une haute température. Le four est cylindrique, à 4 ou 6 alandiers au plus; on le chauffe avec du bois (pl. 22, fig. 1).

On a essayé récemment dans quelques fabriques de porcelaine de remplacer le bois par la houille; ces essais ont parfaitement réussi. On apprécie la température du four au moyen de *montres*.

La porcelaine dure demande environ trente-six heures de cuisson; le four doit refroidir pendant six à sept jours.

Une porcelaine bien fabriquée résiste, sans se casser, aux changements brusques de température qui s'étendent de 0° à 100°. Elle doit être d'un blanc de lait sans tache; son vernis est glacé et uni. Une porcelaine trop argileuse est souvent colorée en jaune; la moindre négligence dans l'ébauchage ou le moulage rend les pièces défectueuses. Un feu impur les colore; un feu trop fort déforme les pièces, fait pénétrer la couverte dans la pâte, les rend rugueuses et les recouvre de petites aspérités. Un défaut de cuisson les rend ondulées.

S'il n'y a pas accord parfait entre la dilatation de la couverte et celle de la pâte, les pièces sont picotées, puis se fendillent; on les dit dans ce cas *tressaillées*.

Voici la composition de quelques pâtes à porcelaine dure.

	Pâte de service à Sévres.	Pâte de sculpture à Sévres.	Pâte de service à Paris.
Kaolin lavé. . . .	64	62	»
Kaolin caillouteux. »	»	»	80
Craie de Bougival .	6	4	»
Sable d'Aumont. .	20	17	»
Petit sable. . . .	10	»	»
Feldspath quartzeux. »	»	17	20

La pâte de service que l'on emploie à Sèvres contient ordinairement :

Silice. . . .	58,5
Alumine . . .	84,5
Chaux	4,0
Potasse	3,0
	<hr/>
	100,0

PORCELAINE TENDRE OU FRANÇAISE.

La pâte de cette porcelaine est fine, dense, à texture presque vitreuse, dure, translucide, fusible à une haute température. Le vernis en est vitreux, transparent, plombifère et tendre.

Le caractère principal de la pâte de porcelaine tendre est de contenir une assez grande quantité d'une substance qui lui donne une fusibilité qui la rapproche des substances vitreuses. Cette substance peut être de la soude, de la potasse, des sels alcalins, des sels à base terreuse, du feldspath, etc.

Le vernis de cette porcelaine est un verre contenant toujours du plomb.

Le façonnage de la pâte de l'ancien Sèvres s'opérait toujours par moulage, la pâte n'ayant aucune plasticité.

La cuisson de la porcelaine tendre est double; les pièces sont d'abord cuites en biscuit; le vernis est appliqué par arrosage, et cuit ensuite. On se sert souvent d'un four à deux étages; on cuit le biscuit dans la partie inférieure, et le vernis dans la partie supérieure.

La porcelaine tendre peut, comme le grès fin, recevoir dans sa pâte des colorations variées. Le vernis s'incorpore facilement, et forme un glacé brillant et gras, très recherché.

Pour composer la pâte de la porcelaine tendre de Sèvres, on faisait d'abord dans un four une fritte formée de:

Azotate de potasse fondu. .	22,0
Sel marin gris	7,2
Alun.	3,6
Soude d'Alicante.	3,6
Gypse de Montmartre. . . .	3,6
Sable de Fontainebleau. . .	60,0

On prenait 75 parties de la fritte précédente, que l'on mélangeait avec 17 p. de craie blanche et 8 p. de marne calcaire d'Argenteuil; pour lui donner une certaine consistance, on la mélangeait avec du savon noir et de la gomme. Cette préparation portait le nom de *Chimie*.

Le vernis était formé de :

Litharge.	38
Sable de Fontainebleau calciné.	27
Silex calciné.	44
Carbonate de potasse	45
Carbonate de soude	9

PORCELAINE TENDRE ANGLAISE.

Cette poterie tient le milieu entre la porcelaine dure et la faïence fine ; elle se distingue de la première par la fusibilité de sa pâte et la nature de son vernis qui est plombifère, et de la seconde par la température de sa pâte et la dureté de son vernis. La pâte des porcelaines tendres anglaises contient du koalin, et est assez plastique pour qu'on puisse l'ébaucher sur le tour.

PORCELAINE DE TOURNAY.

On fabrique à Tournay une porcelaine tendre, très estimée dans l'usage, qui est généralement employée dans les restaurants de Paris.

La porcelaine de Tournay est plus tenace, et résiste mieux aux chocs que la porcelaine dure ; mais elle supporte moins bien les changements de température.

Voici, d'après M. Berthier, la composition de la pâte de la porcelaine de Tournay :

Silice.	753
Alumine.	82
Soude	59
Chaux	100
Eau.	6
	<hr/>
	1000

PIERRES A BATIR.

On emploie dans les constructions les pierres les moins coûteuses et qui résistent le mieux aux chocs ainsi qu'à l'action des pluies. On donne cependant la préférence à celles qui sont légères, peu poreuses, et se lient le mieux avec les mortiers.

Nous examinerons successivement les différentes espèces de pierres employées dans les constructions.

PIERRES CALCAIRES.

Les pierres calcaires¹, appelées *pierres de taille*, se trouvent en abondance dans les terrains secondaires et tertiaires.

On distingue les pierres calcaires en deux variétés principales: les *calcaires siliceux* et les *calcaires coquillers*.

Les calcaires siliceux sont les plus estimés ; ils sont durs, se laissent polir facilement et sont employés pour les sculptures. Ces calcaires ne sont pas poreux ; on peut en faire usage au moment même où ils sont extraits de la carrière. Les pierres que l'on tire de *Château-Landon* sont des calcaires siliceux très renommés.

Les *calcaires coquillers* sont également recherchés pour les constructions ; ils sont poreux, plus tendres que les calcaires siliceux, et contiennent beaucoup d'eau ; on doit les laisser sécher sur le chantier avant de les employer, afin d'éviter les lézardes.

Certains calcaires sont assez poreux pour être pénétrés par les pluies ou l'humidité atmosphérique ; lorsqu'ils sont exposées en hiver à une température de quelques degrés au-dessous de zéro, l'eau qu'ils contiennent se congèle, augmente de volume et fait éclater la pierre. Ces sortes de calcaires portent le nom de *pierres gélives*. Pour reconnaître une pierre gélive, il suffit de la plonger dans une dissolution de sulfate de soude saturée à chaud et d'examiner si elle se fend au moment de la cristallisation du sel.

A l'article *Acide silicique*, nous avons indiqué certaines variétés de silice que l'on emploie aussi dans les constructions telles que *le grès, la pierre meulière, etc.*

Le granit est une des pierres les plus dures que l'on connaisse ; il constitue les roches les plus anciennes, et est formé de feldspath, de quartz et de mica. Le granit est assez dur pour faire feu au briquet. Il peut prendre un beau poli, mais son extrême dureté le rend difficile à travailler. Il faut l'exposer longtemps sous l'eau avant de le tailler. On l'emploie principalement à la confection des colonnes, des obélisques, des chambranles, des vases, des tables à broyer, des dalles de trottoirs, etc.

Il faut aussi ranger parmi les pierres à bâtir quelques pierres volcaniques, telles que le *basalte*, certaines *laves* qui forment des pierres de construction très légères et d'une grande durée.

Nous donnerons ici un tableau extrait du *Dictionnaire des arts et manufactures*, qui fait connaître le nom des principales pierres, leurs caractères, leurs usages, leurs gisements et le poids du mètre cube.

NATURE DE LA PIERRE.	CARACTÈRES.	USAGES.	PRINCIPAUX GISEMENTS.	POIDS DU MÈTRE CUBE.
1° <i>Gypse-pierre à plâtre.</i>	Se laisse rayer par l'ongle, donne du plâtre par la calcination.	Fabrication du plâtre	Environ de Paris	2100
2° <i>Pierres calcaires.</i>	Font effervescence avec les acides.	Fabrication de la chaux grasse et peinture en détrempe.	Champagne	1468
Craie	Friable, blanche	Constructions	Meudon	2000
Tufs calcaires	Caverneux	Fabrication de la chaux et constructions.	Touraine	1300
Calcaire grossier	Texture grossière avec coquilles.	Constructions, marbres communs, pierres lithographiques	Travertin de Rome	2358
Calcaire compacte	Texture compacte	Décoration	Bassin de Paris	2300
Marbre	Texture saccharoïde		Château-Landon, Belgique.	2400
3° <i>Pierres siliceuses</i>	Cassure conchoïde	Constructions, pierre à fusil	Pyrénées, Italie	2700
Silex pyromaque	Texture caverneuse	Constructions, meules de moulins	Seine-et-Oise	2400
Pierre meulière		Constructions, dallage, décorations.	Seine-et-Oise, Seine-et-Marne.	2400
Granite	Très dur, cristallin	Décoration	Normandie, Bretagne.	2800
Porphyre	Idem	Constructions, pavage, dallage.	Vosges, Pyrénées	2850
Grès	Grains agglomérés par un ciment argileux ou calcaire		Fontainebleau	2800
4° <i>Pierres volcaniques.</i>	Texture demi-poreuse	Constructions	Volvic	2250
Lave	Très dur, compacte	Constructions, dallage.	Bords du Rhin	2800
Trachyte	Très durs, couleur foncée	Pavages, bornes	Cantal, Puy de Dôme, Ecosse.	300
Trapps, basaltes	Très poreux	Constructions	Environ de Naples	4260
Tufs volcaniques	Peu durs, schisteuses	Couvertures	Angers, Ardennes.	2800
5° <i>Ardennes.</i>				

MORTIERS.

On donne le nom de *Mortier* à une substance destinée à lier entre eux les matériaux employés dans les constructions.

Les matériaux qui entrent dans les constructions se partagent en deux classes: *matériaux réguliers*, *matériaux irréguliers*.

On appelle *matériaux réguliers* les pierres de taille qui sont dressées sur toutes leurs faces, et peuvent en quelque sorte entrer dans les constructions sans avoir besoin de mortiers; leurs faces taillées s'appliquent les unes contre les autres, et il suffit, pour qu'elles se tiennent, que toutes les poussées s'équilibrent. Toutefois, pour régulariser les points de contact, on interpose entre les faces des pierres de taille une couche mince de mortier, qui peut n'être pas très dur: en effet, on sait que des couches liquides ou gélatineuses, interposées entre des corps solides, déterminent souvent une adhérence qu'il est très difficile de détruire.

On appelle *matériaux irréguliers* les moellons, les briques, les cailloux, qui demandent au contraire à être liés entre eux par des matières très consistantes.

MORTIERS A CHAUX NON HYDRAULIQUE OU MORTIERS ORDINAIRES.

Les mortiers ordinaires se composent de mélanges de chaux et de sable quartzeux grossier: exposés pendant un certain temps à l'air, ils acquièrent une grande dureté, et servent à lier les matériaux irréguliers employés dans les constructions.

La dureté que prennent ces mortiers ne peut être attribuée à la combinaison de la silice avec la chaux, comme on l'a cru à une certaine époque. En effet, si l'on traite par un acide un mortier qui s'est solidifié, on n'obtient jamais de silice gélatineuse, qui devrait se produire, si la silice était entrée en combinaison avec la chaux. Ces mortiers se solidifient par l'action de l'acide carbonique de l'air sur la chaux, qui produit lentement du carbonate de chaux, et donne de l'adhérence aux pierres entre lesquelles il est interposé.

Pour qu'un mortier agrège suffisamment les matériaux, il faut que la combinaison de la chaux et de l'acide carbonique se fasse lentement. Un mortier ne doit donc pas se dessécher trop vite; aussi a-t-on remarqué que les mortiers employés dans l'arrière-saison sont de meilleure qualité que ceux qui sont appliqués en été.

Le grain du sable, le nombre de ses aspérités, la quantité d'eau qu'on incorpore, exercent une grande influence sur la solidification des mortiers ordinaires.

La masse entière du mortier que l'on emploie dans les constructions n'éprouve jamais une solidification complète. On s'est assuré que les par-

ties du mortier qui sont placées dans l'intérieur des murs sont souvent dans l'état d'humidité où ils se trouvaient lors de leur application ; les couches extérieures solides préservant les couches intérieures de la dessiccation.

CHAUX ET MORTIERS HYDRAULIQUES.

Les mortiers ordinaires, dont nous venons de parler, se solidifient quand ils sont exposés à l'air, mais se désagrègent complètement lorsqu'on les met en contact avec l'eau.

Ce que nous dirons ici des mortiers qui acquièrent de la solidité dans l'eau, et que l'on appelle *mortiers hydrauliques*, sera en partie extrait des beaux travaux de M. Vicat sur les chaux hydrauliques.

On sait qu'en soumettant à la calcination un calcaire pur, on obtient de la chaux qui, dans son contact avec l'eau, s'hydrate et foisonne considérablement. Cette chaux est appelée *chaux grasse*.

Lorsque les calcaires sont mélangés à une forte proportion de magnésie, d'oxide de fer ou de sable quartzeux, et qu'ils ne renferment que peu d'argile, ils donnent par leur extinction une chaux qui produit peu de chaleur quand on la met dans l'eau, et dont le foisonnement est presque nul ; on donne à cette chaux le nom de *chaux maigre non hydraulique* : elle se durcit à l'air au bout d'un certain temps.

Mais si les calcaires contiennent une certaine quantité d'argile, ils produisent, par la calcination, une chaux d'une tout autre nature, qui ne se délite que lentement dans l'eau et que l'on nomme *chaux hydraulique*. Dans cette calcination avec l'argile, la chaux acquiert une propriété nouvelle, dont l'art des constructions tire un grand parti ; mise en contact avec l'eau, elle forme d'abord une pâte courte, et prend bientôt une dureté qui la rend comparable aux calcaires les plus résistants.

La qualité d'une chaux hydraulique est déterminée par la proportion d'argile que contient le calcaire qui la produit.

Les pierres à chaux *moyennement hydraulique* renferment de 8 à 12 centièmes d'argile, et donnent une chaux qui se durcit après 15 ou 20 jours d'immersion.

Les calcaires à chaux *hydraulique* contiennent de 15 à 18 centièmes d'argile ; la chaux qu'ils produisent se prend en huit jours.

Les pierres à chaux *éminemment hydraulique* contiennent 25 centièmes d'argile ; la chaux qu'ils forment se prend du troisième au quatrième jour.

Lorsque la proportion d'argile s'élève dans les calcaires jusqu'à 30 ou 40 pour 100, la chaux prend le nom de *ciment romain*. Un bon ciment romain acquiert souvent, après une immersion d'un quart d'heure, la dureté de la pierre.

THÉORIE DU DURCISSEMENT DE LA CHAUX HYDRAULIQUE.

Nous pouvons maintenant, en continuant à nous appuyer sur les travaux de M. Viçat et sur ceux de M. Berthier, donner la théorie de la solidification des chaux hydrauliques.

Ces savants ont reconnu que l'état de la silice exerce une grande influence sur la qualité d'une chaux hydraulique et sur sa production. En effet, la silice en gelée, calcinée avec du carbonate de chaux, donne une chaux hydraulique d'une bonne qualité. Le cristal de roche, au contraire, réduit en poudre et calciné avec du carbonate de chaux, produit une chaux maigre qui n'est nullement hydraulique. La silice, telle qu'elle se trouve dans l'argile, est dans un état favorable à la production des chaux hydrauliques.

Les meilleures chaux hydrauliques contiennent de la silice, de la chaux, de la magnésie ou de l'alumine.

La solidification d'une chaux hydraulique doit être attribuée à la formation d'un silicate d'alumine et de chaux ou de magnésie et de chaux, qui se combine avec l'eau et produit un hydrate excessivement dur et insoluble dans l'eau. Le durcissement de la chaux hydraulique peut donc être comparé à celui du plâtre cuit, qui se combine aussi avec l'eau pour former un hydrate solide.

On doit avoir soin, en préparant une chaux hydraulique, de ne pas calciner le calcaire à une température trop élevée; le silicate double éprouverait dans ce cas une sorte de *fritte*, ne s'hydraterait plus dans son contact avec l'eau et donnerait une chaux maigre non hydraulique.

Il est à supposer que des substances, bien différentes des chaux hydrauliques par leur composition, se combinent lentement avec l'eau et durcissent dans les mêmes circonstances que les chaux hydrauliques. Ainsi, la dolomie (carbonate double de chaux et de magnésie), calcinée modérément, peut donner une chaux hydraulique, et le carbonate de chaux calciné incomplètement, que l'on appelle dans la fabrication de la chaux *incuit*, possède aussi les propriétés hydrauliques.

CIMENT ROMAIN.

Le ciment romain est produit par la calcination de certains calcaires très argileux. Il acquiert une excessive dureté après avoir été plongé dans l'eau pendant quelques minutes seulement. Cette propriété si remarquable suffit pour faire distinguer ce ciment des autres variétés de chaux hydrauliques.

Le ciment romain a été fabriqué pour la première fois à Londres en 1796, en calcinant un calcaire qui contenait 30 pour 100 d'argile.

Plus tard, on démontra que des galets venant de Boulogne avaient beaucoup d'analogie avec le calcaire à ciment romain, et M. Laçordaire,

ingénieur des mines, trouva en Bourgogne un ciment qui ne le cède en rien au ciment romain pour la dureté et la résistance.

CHAUX HYDRAULIQUE ARTIFICIELLE.

M. Vicat a été amené par ses travaux sur la chaux hydraulique à créer la fabrication de la chaux hydraulique artificielle. D'après cet habile ingénieur, on peut obtenir des chaux hydrauliques artificielles en calcinant des mélanges de carbonate de chaux et d'argile.

On prépare la chaux hydraulique artificielle, dans les environs de Paris, en délayant dans de l'eau un mélange d'une partie d'argile de Passy et de quatre parties de craie ; ces matières sont mêlées par une meule verticale qui tourne dans une auge circulaire ; on en forme une bouillie qu'on laisse ensuite écouler dans des bassins de maçonnerie. Il se produit bientôt un dépôt avec lequel on forme de petites briques qui sont d'abord séchées à l'air et soumises à une calcination modérée. La chaux hydraulique ainsi préparée ne foisonne que des deux tiers de son volume quand on la met dans l'eau ; tandis que la chaux grasse, dans son contact avec l'eau, triple environ de volume ; elle se dissout complètement dans les acides comme les chaux hydrauliques naturelles de bonne qualité.

Les qualités des chaux hydrauliques artificielles de M. Vicat sont constatées maintenant par des expériences faites en grand ; car ces chaux ont été employées dans toutes les constructions hydrauliques du canal Saint-Martin.

M. Vicat, en enrichissant l'industrie d'un excellent procédé pour la préparation des chaux hydrauliques artificielles, a prouvé en même temps que la France possédait dans un grand nombre de localités des calcaires argileux qui pouvaient fournir par leur calcination des chaux hydrauliques de bonne qualité.

M. Arago a démontré, en s'appuyant sur des faits incontestables, que depuis 1820 les travaux de M. Vicat avaient valu à l'État des économies considérables. Des écluses qui ne pouvaient être solidement fondées que sur des grillages en charpente avec épaissements, et dont les constructions exigeaient l'emploi des pierres de taille, sont faites maintenant avec de petits matériaux ; les épaissements, les bâtardeaux ont été supprimés. Une écluse qui coûtait quelquefois 200,000 francs a pu être faite au prix de 40 ou 50,000 francs. Des économies non moins considérables ont été réalisées sur la construction des barrages, des ponts en pierres, etc.

MORTIERS HYDRAULIQUES.

Les mortiers hydrauliques sont des mélanges de chaux et différentes substances qui jouissent de la propriété de se solidifier dans leur contact avec l'eau comme les chaux hydrauliques.

Certains corps solides, mélangés aux chaux hydrauliques, n'exercent que peu d'influence sur leur solidification; d'autres, au contraire, ont la propriété d'augmenter la qualité des chaux moyennement hydrauliques et peuvent même dans certains cas rendre hydrauliques des chaux grasses.

Les substances que l'on mélange aux différentes chaux dans la confection des mortiers peuvent donc être divisées en *matières inertes* et *matières énergiques*.

Les matières inertes sont les cailloux, les sables, etc.; mélangées à la chaux grasse, elles ne modifient en rien son action sur l'eau: M. Vicat pense cependant que le sable ajouté aux chaux hydrauliques peut augmenter leur cohésion.

Parmi les substances énergiques, et qui dans leur mélange avec la chaux peuvent produire des mortiers hydrauliques, il faut placer en première ligne les produits volcaniques qui portent le nom de *pouzzolanes*.

Les pouzzolanes, qui furent découvertes par les Romains près du Vésuve, aux environs de Pouzzoles, ont la propriété de se combiner lentement sous l'influence de l'eau avec la chaux grasse et de former ainsi d'excellents mortiers hydrauliques. Les constructions romaines ont dû leur solidité à l'emploi des mortiers formés de chaux et pouzzolanes.

Les substances pseudo-volcaniques, telles que les matières résultant des houillères embrasées, les argiles cuites, les tripolis, les laves, se comportent en présence de la chaux grasse comme les pouzzolanes. Certaines substances artificielles peuvent rendre aussi hydraulique la chaux grasse; ce sont les débris de tuiles, de briques, de poteries de grès, etc.

Les pouzzolanes jouissent de la propriété curieuse d'absorber la chaux tenue en dissolution dans l'eau, et l'on peut dire d'une manière générale qu'une pouzzolane est d'autant plus énergique qu'elle absorbe plus de chaux. Les pouzzolanes qui conviennent le mieux à la confection des mortiers hydrauliques se laissent facilement attaquer par l'acide sulfurique.

En terminant ces généralités sur les propriétés des chaux et des mortiers hydrauliques, nous donnerons les résultats des analyses faites par M. Berthier sur un certain nombre de calcaires.

Pierres calcaires à chaux grasse.

	Spath d'Islande.	Marbre statuaire.	Calcaire du Jura.	Calcaire grosier de Paris.	Calcaire compacte de Nemours.	Calcaire compacte de l'Ardèche.
Chaux.	56,4	55,4	54,6	54,6	54,8	54,1
Magnésic.	»	0,4	0,9	»	0,9	0,6
Oxide de fer.	»	»	»	»	»	0,5
Argile et quartz. . .	»	1,0	1,5	1,5	1,0	2,2
Acide carbonique . .	43,6	43,2	43,0	42,9	43,3	42,6

Ces compositions peuvent être représentées de la manière suivante :

Carbonate de chaux	100,0	98,1	96,5	98,5	97,0	95,0
Carbonate de magnésie	»	0,9	2,0	»	2,0	1,3
Carbonate de fer	»	»	»	»	»	1,5
Argile et quartz	»	1,0	1,5	1,5	1,0	2,2

Pierres calcaires à chaux hydraulique.

	Moyennement hydrauliques.			Très hydrauliques.			
Carbonate de chaux	89,2	85,8	83,0	82,5	76,5	80	72,5
— de magnésie	3,0	0,4	2,0	4,1	3,0	1,5	4,5
— de fer	»	6,2	»	»	3,0	»	»
— de manganèse	»	»	»	»	1,5	»	»
Argile ou silice	7,8	7,6	15,0	13,4	15,2	18,5	23,0

Pierres calcaires à ciment naturel.

	Boulogne sur-Mer.	Angleterre.	Pouilly.	Argenteuil.
Carbonate de chaux	61,6	65,7	57,2	63,0
— de magnésie	»	0,5	3,6	4,0
— de fer	6,0	6,0	6,6	»
— de manganèse	»	1,9	»	»
Argile	22,8	24,6	25,2	27,0
Eau	6,6	1,3	7,4	6,0

Calcaires magnésiens à chaux maigre. — Impropres aux constructions quand la magnésie est en proportion un peu forte.

Carbonate de chaux	88,0	86,0	83,5	77,2	76,2	60,5
— de magnésie	8,0	10,0	13,7	16,1	17,7	34,7
— de fer	»	0,6	»	2,2	»	»
Matières pierreuses	5,0	3,2	2,8	5,4	7,0	5,2

BÉTON.

On donne le nom de *béton* à des mélanges de mortier hydraulique et de petites pierres. Le béton, si utilement employé dans les constructions hydrauliques, permet d'entreprendre des travaux que l'on considérerait autrefois comme inexécutables. Le béton se solidifie au bout d'un certain temps et prend exactement la forme de l'enceinte où on l'a renfermé. On fait varier la composition du béton suivant les usages auxquels on le destine; il est ordinairement formé d'un volume de mortier et de deux volumes de pierrailles. Le mélange des matières se fait à bras ou au moyen de machines ordinaires de trituration.

MASTICS.

Les mastics sont employés pour couvrir les terrains, revêtir les bassins, souder les pierres, luter les appareils de physique ou de chimie, etc.

On les divise en deux espèces :

1° Ceux qui s'appliquent à froid à l'état pâteux ou en dissolution dans l'eau, l'alcool, l'éther ou l'huile ;

2° Ceux qui s'appliquent par fusion.

MASTICS S'APPLIQUANT A FROID.

Mastic de Dhil. — Ce mastic est formé de 9 parties de brique ou d'argile bien cuite et de 1 partie de litharge; ces deux corps sont mélangés ensuite avec de l'huile de lin. Il demande sept à huit jours pour se solidifier. Avant de l'appliquer sur une pierre, on la mouille pour l'empêcher d'absorber la substance huileuse ; le mastic de Dhil convient surtout pour les rejointoiements des dalles et des pierres de taille.

Ciment diamant. — Ce mastic sert à recoller la porcelaine et le verre. On l'obtient en faisant une dissolution aqueuse de colle de poisson, à laquelle on ajoute un peu d'alcool, de la gomme ammoniacque, ou de la résine mastic en dissolution dans l'alcool.

Le mastic au blanc d'œuf est formé d'albumine de l'œuf et de chaux réduite en poudre ; il résiste à l'humidité, et sert à recoller le marbre.

Le mastic au fromage est un mélange de caséum (fromage blanc) avec de la chaux en poudre ; ce mastic devient très dur et est hydraulique.

On obtient un ciment qui devient aussi dur que le grès, en mélangeant 20 p. de sable, et 1 p. de chaux vive, avec de l'huile de lin lithargirée. En remplaçant la chaux vive par 10 p. de carbonate de chaux, on forme le *ciment mastic*, qui peut être employé comme le ciment romain pour certaines constructions hydrauliques.

Le mastic de fer, qui sert principalement à relier le fer et la fonte, est formé de 50 p. de limaille de fer et de 1 p. de sel ammoniac. On ajoutait autrefois à ce mastic une certaine quantité de soufre.

Le mastic des vitriers est un mélange d'huile siccative et de céruse.

Les mastics employés pour luter les appareils de chimie sont :

- 1° Un mélange de pâte d'amandes et de colle ;
- 2° De la limaille de fer, de l'argile et de la gomme arabique ;
- 3° Un mélange d'argile grasse, de chaux, et de blanc d'œuf ;
- 4° Un mélange de plâtre et d'amidon ;
- 5° Un mélange de farine, d'argile et de caoutchouc fondu ; ce lut résiste aux acides ;

6° Le caoutchouc fondu, dont on se sert pour luter les robinets et les bouchons à l'émeri;

7° Du suif ou un mélange de cire et d'essence de térébenthine.

MASTICS S'APPLIQUANT PAR FUSION.

Le mastic qui sert dans la construction des appareils électriques est formé de 5 p. de colophane, 1 p. de cire jaune, 1 p. de colcothar; on y ajoute souvent une petite quantité de plâtre en poudre.

On emploie aussi comme mastic fusible la poix ordinaire, la cire à cacheter, qui est formée d'un mélange de différentes substances résineuses colorées généralement en rouge par le vermillon.

ANALYSE DES CALCAIRES.

Nous avons dit précédemment que l'hydraulicité des chaux dépend de la composition des calcaires que l'on emploie pour les fabriquer. Il est donc important de déterminer par l'analyse la composition des calcaires que l'on se propose d'employer pour faire une chaux hydraulique.

Pour analyser un calcaire, on en pèse environ 2 ou 3 grammes, et on les dissout dans de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau; la chaux, la magnésie, l'oxide de fer, entrent en dissolution, tandis que l'argile et les substances siliceuses restent à l'état insoluble; on jette ce résidu sur un filtre, on le lave et on le pèse. Cet essai, bien simple, suffit dans la plupart des cas, et indique la quantité d'argile que contient un calcaire, et jusqu'à un certain point, la qualité de la chaux hydraulique qu'il donnera par la calcination.

Si l'on veut déterminer la proportion des autres corps contenus dans le calcaire, on ajoute, dans la dissolution qui est acide, un excès d'ammoniaque qui précipite le peroxide de fer dont on peut facilement déterminer le poids. La liqueur est mêlée à un grand excès de chlorhydrate d'ammoniaque, et traitée ensuite par l'oxalate d'ammoniaque, qui précipite la chaux à l'état d'oxalate de chaux; ce sel est lavé, et calciné avec un excès d'acide sulfurique; le poids du sulfate de chaux donne la quantité de chaux contenue dans le calcaire. Enfin, pour doser la magnésie, on fait bouillir la liqueur avec du carbonate de potasse jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque; la magnésie se précipite à l'état de carbonate; ce sel est lavé et pesé; le résidu de la calcination est de la magnésie pure.

MANGANÈSE.

En 1774, Schéele a démontré que la substance que l'on nommait alors *magnésie noire* contenait une terre nouvelle; plus tard Gahn retira de cette terre un métal qui a été appelé successivement *magnésium*, *manganésium* ou manganèse.

Propriétés.

Le manganèse est solide, dur, cassant, fixe et très réfractaire; sa couleur est grisâtre; il ressemble à de la fonte blanche. Il a un faible éclat métallique, et se laisse attaquer par la lime; sa densité est de 7,05, d'après M. Berthier; son affinité pour l'oxygène est très grande: il s'oxyde à l'air, décompose l'eau et en dégage l'hydrogène; lorsqu'on le touche avec les doigts humides, il produit une odeur désagréable ayant quelque analogie avec celle du carbure d'hydrogène qui se forme dans l'action des acides sur la fonte. On doit conserver le manganèse dans l'huile de naphte, comme le potassium et le sodium, ou dans un tube de verre que l'on ferme à la lampe aux deux extrémités.

Préparation.

On obtient le manganèse en réduisant un oxyde de manganèse dans un creuset rempli de charbon qui porte le nom de *creuset brasqué* (1).

Pour opérer cette réduction, on mêle avec de l'huile l'oxyde de manganèse provenant de la calcination du carbonate de manganèse, et on chauffe le mélange dans un creuset couvert, de manière à décomposer

(1) Les creusets brasqués sont employés fréquemment en chimie dans la réduction des oxydes et dans les analyses par voie sèche; nous dirons ici comment on les prépare, et quels sont leurs avantages.

On appelle *creusets brasqués*, des creusets de terre dont les parois intérieures sont garnies de charbon. Pour brasquer un creuset, on commence par le mouiller, et on le remplit d'une pâte faite avec du charbon de bois pulvérisé et de l'eau. La brasque doit être tassée fortement au moyen d'un pilon en bois. Quand le creuset est entièrement rempli, on pratique dans l'intérieur une cavité conique de même forme que le creuset, et on la polit avec un tube de verre arrondi. Cette précaution est nécessaire pour que les grenailles qui se produisent dans les essais puissent se réunir en un seul culot. Le creuset ainsi préparé est alors soumis à une dessiccation très lente.

Les creusets brasqués ont sur les autres l'avantage d'offrir une grande solidité, et de ne pas se laisser déformer pendant la calcination. De plus, les substances vitreuses ne traversant pas la brasque, on les obtient dans toute leur pureté, et l'on peut en déterminer la proportion, ce qui ne pourrait se faire à l'aide d'un creuset ordinaire, parce que les substances vitreuses adhéreraient aux parois du creuset.

La brasque opère la réduction des oxydes par cémentation, et dispense en général d'ajouter du charbon ou un flux réductif pour obtenir le métal, ce qui est très utile dans les analyses, car l'addition du charbon divise le métal en grenailles et empêche d'obtenir son poids exactement.

l'huile, qui laisse alors un résidu de charbon. On triture la masse une seconde fois avec de l'huile et on en forme une pâte qu'on divise en boulettes.

Ces boulettes sont placées dans un creuset brasqué qu'on achève de remplir avec du charbon en poudre, et on les chauffe pendant deux heures au feu de forge. Lorsque le creuset est refroidi, on y trouve un bouton de manganèse qui retient toujours une petite quantité de carbone; pour purifier le manganèse, on conseille de le fondre avec du borax; mais il est douteux qu'on ait jamais obtenu ce métal complètement pur.

COMBINAISONS DU MANGANÈSE AVEC L'OXIGÈNE.

Les combinaisons du manganèse avec l'oxigène sont nombreuses; on les représente par les formules suivantes :

Protoxide. MnO ;
 Oxide rouge $\text{Mn}^3\text{O}^4 = (\text{MnO}^{\frac{4}{3}})^3$;
 Sesqui-oxide $\text{Mn}^2\text{O}^3 = (\text{MnO}^{\frac{3}{2}})^2$;
 Bi-oxide ou peroxide. MnO^2 ;
 Acide manganique . . MnO^3 ;
 Acide permanganique. $\text{Mn}^2\text{O}^7 = (\text{MnO}^{\frac{7}{2}})^2$.

PROTOXIDE DE MANGANÈSE. MnO .

Le protoxide de manganèse est la base des principaux sels de manganèse. Lorsqu'il est anhydre, il est verdâtre; cet oxide est indécomposable par la chaleur. Il absorbe facilement l'oxigène et devient brun. Son affinité pour l'oxigène varie avec sa cohésion; quand il a été fortement calciné, il peut être conservé à l'air pendant longtemps sans s'oxyder.

Chauffé dans l'oxigène ou dans l'air, il se change en oxide rouge de manganèse: il se dissout dans l'acide chlorhydrique sans dégager de chlore: $\text{MnO} + \text{HCl} = \text{MnCl} + \text{HO}$.

On le connaît à l'état d'hydrate; il est blanc et se transforme rapidement à l'air en sesqui-oxide de manganèse, même à la température ordinaire; les corps oxidants, tels que le chlore, déterminent cette oxidation, et peuvent même, comme l'a observé M. Berthier, le faire passer à l'état de peroxide.

Préparation.

Pour préparer l'hydrate de protoxide de manganèse, on décompose un sel de manganèse soluble par une dissolution de potasse ou de soude; $\text{MnO},\text{SO}^3 + \text{KO},\text{HO} = \text{MnO},\text{HO} + \text{KO},\text{SO}^3$.

Le protoxide de manganèse anhydre s'obtient:

1° En réduisant un oxide quelconque de manganèse par l'hydrogène. La désoxidation s'arrête toujours au protoxide: $\text{MnO}^2 + \text{H} = \text{HO} + \text{MnO}$.

2° En calcinant du carbonate ou de l'oxalate de manganèse dans une atmosphère d'hydrogène ;

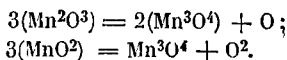
3° On l'obtient encore, d'après MM. Liebig et Wöhler, en chauffant un mélange de chlorure de manganèse et de carbonate de soude avec un peu de sel ammoniac : $MnCl + NaO, CO^2 = CO^2 + NaCl + MnO$. Le sel ammoniac a pour effet de réduire des traces d'oxide rouge de manganèse qui pourraient se former : obtenu par cette dernière méthode, l'oxide de manganèse est gris-verdâtre ; on peut le laver à l'air sans qu'il s'oxide ;

4° M. Berthier conseille de préparer le protoxide de manganèse anhydre en calcinant au rouge blanc dans un creuset brasqué, le carbonate de manganèse, ou un oxide quelconque de manganèse ; on l'obtient ainsi avec une couleur d'un beau vert d'herbe.

OXIDE ROUGE DE MANGANÈSE. Mn^3O^4 .

Cet oxide existe dans la nature, on lui donne le nom d'*Hausmanite*.

L'oxide rouge est le composé le plus fixe que le manganèse puisse former avec l'oxygène : aussi l'obtient-on, soit en chauffant à l'air le protoxide de manganèse, soit en calcinant les oxides plus oxigénés que lui :



L'oxide rouge de manganèse, n'étant pas altéré par la chaleur, sert toujours à doser le manganèse dans les analyses chimiques.

Cet oxide ne se combine pas avec les acides ; lorsqu'on le fait bouillir avec un excès d'acide sulfurique, il donne naissance à un mélange de sulfates de protoxide et de sesqui-oxide de manganèse : $Mn^3O^4 + 4SO^3, HO = 4HO + Mn^2O^3, 3SO^3 + MnO, SO^3$. L'oxide rouge de manganèse peut être considéré comme une combinaison de protoxide et de sesqui-oxide de manganèse. L'union de deux oxides métalliques se reproduit fréquemment, et l'on cite plusieurs exemples de combinaisons dans lesquelles l'oxide le plus oxigéné joue le rôle d'acide, et l'oxide le moins oxigéné le rôle de base. On peut admettre également que l'oxide rouge de manganèse résulte de la combinaison de 2 équivalents de protoxide de manganèse et de 1 équivalent de peroxide : $Mn^3O^4 = (MnO)^2, MnO^2$.

Cet oxide traité par l'acide chlorhydrique forme 3 équivalents de protochlorure de manganèse, et dégage 1 équivalent de chlore : $Mn^3O^4 + 4HCl = 4HO + 3MnCl + Cl$.

SESQUI-OXIDE DE MANGANÈSE. Mn^2O^3 .

Cet oxide se trouve dans la nature; les minéralogistes le désignent sous le nom de *Braunite* quand il est anhydre, ou de *Manganite* quand il est hydraté; sa formule est alors : (Mn^2O^3,HO) . On le trouve souvent mélangé avec le peroxide de manganèse.

Il est d'un brun noirâtre; il se dissout dans quelques acides sans s'altérer, et forme de véritables sels. Il entre en dissolution dans l'acide chlorhydrique préalablement refroidi, et dégage ensuite du chlore par la plus faible élévation de température. $Mn^2O^3 + 3HCl = 3HO + 2MnCl + Cl$.

L'équation précédente démontre que cet oxide pourrait servir à la préparation du chlore.

Préparation.

On obtient le sesqui-oxide de manganèse en laissant le protoxide de manganèse hydraté s'oxigéner à l'air, ou en soumettant l'azotate de protoxide de manganèse à une calcination ménagée : $2MnO, AzO^5 = Mn^2O^3 + 2AzO^4 + O$.

Le sesqui-oxide de manganèse prend encore naissance par l'action du manganate et de l'hypermanganate de potasse sur une dissolution d'un sel de protoxide de manganèse. On peut aussi le préparer en faisant passer du chlore sur du protoxide ou du carbonate de manganèse en excès, et en traitant le produit par de l'acide sulfurique faible, qui dissout l'excès de protoxide ou de carbonate de manganèse et laisse le sesqui-oxide pur.

BI-OXIDE OU PEROXIDE DE MANGANÈSE. MnO^2 .

Ce corps est le plus important de tous les oxides de manganèse. Il sert à la préparation de l'oxigène et du chlore; on l'emploie dans les verreries pour décolorer les verres qui contiennent du protoxide de fer ou de l'oxide de fer intermédiaire.

Le peroxide de manganèse se trouve abondamment dans la nature; tantôt sous la forme de cristaux très nets et d'un gris d'acier, tantôt en masses cristallines et radiées: on donne le nom, en minéralogie, de *Pyrolusite* au peroxide de manganèse pur et anhydre, mais on le trouve rarement à cet état. Il contient ordinairement du spath fluor, des hydrates de sesqui-oxide de manganèse et de peroxide de fer, du carbonate de chaux, de la barite, et une certaine quantité d'eau.

On le rencontre principalement dans les terrains primitifs et intermédiaires.

Saint-Diez, Romanèche près Mâcon, Thiviez, la Saxe, la Bohême, fournissent de grandes quantités de peroxide de manganèse. L'oxide de

manganèse de Romanèche contient une quantité de barite considérable qui paraît être en combinaison avec le peroxide de manganèse jouant alors le rôle d'un acide faible.

Propriétés.

Le peroxide de manganèse est décomposable par la chaleur et donne le $\frac{1}{3}$ de l'oxygène qu'il contient : $3\text{MnO}_2 = \text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$. Un kil. de peroxide de manganèse supposé pur, peut fournir environ 69 litres d'oxygène. L'acide chlorhydrique décompose le peroxide de manganèse et forme du protochlorure de manganèse et du chlore : $\text{MnO}_2 + 2\text{HCl} = 2\text{HO} + \text{MnCl} + \text{Cl}$. C'est sur cette réaction qu'est fondée la préparation du chlore.

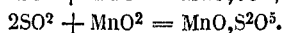
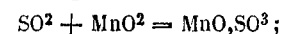
L'acide sulfurique concentré est sans action à froid sur le peroxide de manganèse; mais sous l'influence de la chaleur, il en dégage la moitié de l'oxygène et forme du sulfate de protoxide de manganèse : $\text{MnO}_2 + \text{SO}_3, \text{HO} = \text{HO} + \text{MnO}, \text{SO}_3 + \text{O}$.

L'acide sulfurique étendu, mêlé à des matières organiques, peut aussi attaquer sous l'influence de la chaleur le bi-oxide de manganèse.

À froid comme à chaud, l'acide azotique paraît être sans action sur le peroxide de manganèse; mais en présence d'une matière organique qui s'empare d'une partie de l'oxygène de l'oxide, l'acide azotique produit de l'azotate de protoxide de manganèse.

L'acide oxalique est décomposé par le peroxide de manganèse et donne de l'oxalate de protoxide de manganèse et un dégagement d'acide carbonique. 4 équivalents de peroxide produit 4 volumes ou 2 équivalents d'acide carbonique : $2\text{C}^2\text{O}^3, 3\text{HO} + \text{MnO}_2 = \text{MnO}, \text{C}^2\text{O}^3 + 3\text{HO} + 2\text{CO}^2$.

L'acide sulfureux forme avec le peroxide de manganèse un mélange d'hyposulfate et de sulfate de protoxide de manganèse.



La potasse et la soude chauffées à l'abri de l'oxygène avec le peroxide de manganèse, le dédoublent en acide manganique et en hydrate de sesqui-oxide de manganèse (Mitscherlich).



Le peroxide de manganèse chauffé avec de la potasse en présence de l'air ou d'un corps oxidant, se transforme complètement en manganate de potasse : $\text{MnO}_2 + \text{O} + \text{KO}, \text{HO} = \text{KO}, \text{MnO}^3 + \text{HO}$.

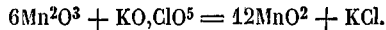
Cet oxide se dissout dans le verre et dans le borax, et les colore en un beau violet foncé.

On le distingue facilement du sesqui-oxide : en effet, ce dernier oxide n'est attaqué que très difficilement par l'acide sulfurique concentré qui dissout au contraire avec rapidité le peroxide de manganèse. En outre, le peroxide de manganèse donne par la trituration une poudre grise, tandis que celle du sesqui-oxide est brune.

Préparation.

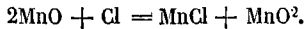
On prépare le bi-oxide de manganèse par divers procédés :

1° En chauffant avec du chlorate de potasse l'un des autres oxides de manganèse et particulièrement le sesqui-oxide :



Une température trop élevée changerait le peroxide en oxide rouge.

2° En traitant l'hydrate ou le carbonate de protoxide de manganèse, en suspension dans l'eau, par un excès de chlore :



Le peroxide de manganèse préparé par cette méthode constitue un hydrate pulvérulent, qui, d'après M. Berthier, a pour formule MnO^2, HO .

3° En décomposant à chaud les manganates ou les hypermanganates alcalins par des acides étendus. D'après M. Mitscherlich, cet hydrate est le même que le précédent.

4° En évaporant le bromate de protoxide de manganèse. Il se précipite une poudre noire qui a pour composition : $(\text{MnO}^2)^3, \text{HO}$ (M. Rammelsberg).

5° En traitant de l'oxide rouge de manganèse par de l'acide azotique concentré, il se forme, d'après M. Berthier, un hydrate qui a pour composition $(\text{MnO}^2)^4, \text{HO}$.

ACIDE MANGANIQUE. MnO^3 . — MANGANATES.

On connaissait depuis longtemps un composé qui se produit lorsqu'on fait fondre de la potasse avec du peroxide de manganèse et du nitre ; on savait que ce corps communiquait à l'eau une teinte verte, et que sous l'influence d'une plus grande quantité de ce liquide, la couleur passait du vert au violet et ensuite au rouge ; cette propriété singulière lui avait fait donner le nom de *Caméléon minéral*.

MM. Chevillot et Edwards reconnurent la véritable nature de ce corps et démontrèrent qu'il contenait un acide particulier, l'acide manganique : plus tard M. Mitscherlich examina de la manière la plus complète l'action des alcalis sur le peroxide de manganèse ; il mit hors de doute l'existence de deux acides de manganèse et fit connaître leur composition et leurs principales propriétés.

L'acide manganique prend naissance lorsqu'on calcine au contact de l'air ou en présence d'un corps oxidant, du peroxide de manganèse avec de la potasse. On forme ainsi un manganate de potasse qui a pour formule : KO, MnO^3 .

On n'a pu jusqu'à présent obtenir l'acide manganique isolé ; quand on traite par un acide un manganate, l'acide manganique se décompose immédiatement.

MANGANATE DE POTASSE. KO, MnO^3 .

Lorsqu'on dissout dans une petite quantité d'eau le produit de la calcination, au contact de l'air, d'un mélange de poids égaux de peroxide de manganèse et de potasse, et qu'on abandonne la liqueur à une évaporation lente, on obtient des cristaux verts de manganate de potasse qu'on peut faire dessécher ensuite sur une brique ou sur une plaque de porcelaine dégourdie.

Le manganate de potasse est d'une grande instabilité; il cède facilement une partie de son oxygène à un grand nombre de corps, et tend à se décomposer en potasse et en sesqui-oxide de manganèse; toutes les matières organiques le détruisent, aussi sa dissolution ne doit jamais être filtrée sur du papier; un excès de potasse donne de la stabilité à ce sel. Soumis à une température rouge, il se transforme en oxygène, en sesqui-oxide de manganèse et en potasse : $2\text{KO}, \text{MnO}^3, = 2\text{KO} + \text{Mn}^2\text{O}^3 + \text{O}^3$.

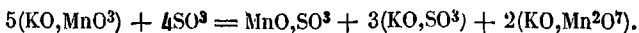
M. Mitscherlich a analysé l'acide manganique en déterminant la quantité de peroxide de manganèse et d'oxygène que donne le manganate de potasse en se décomposant; il a reconnu que cet acide était formé d'un équivalent de manganèse et de trois équivalents d'oxygène.

Le manganate de potasse, en présence d'une grande quantité d'eau, se transforme en permanganate de potasse qui est rouge, et laisse déposer de l'hydrate de peroxide de manganèse; dans cette décomposition, deux équivalents de potasse deviennent libres : $3(\text{KO}, \text{MnO}^3) + 2\text{HO} = \text{KO}, \text{Mn}^2\text{O}^7 + \text{MnO}^2 + 2\text{KO}, \text{HO}$.

Le manganate de potasse peut se transformer dans une grande quantité d'eau froide en permanganate de potasse, sans laisser déposer d'hydrate de peroxide de manganèse; l'oxygène tenu en dissolution dans l'eau détermine alors l'oxidation du manganate.

Ces réactions expliquent le changement de teinte du caméléon minéral, lorsqu'on étend d'eau sa dissolution.

Un acide même très faible fait passer au rouge la teinte verte du manganate; il se forme du permanganate de potasse qui est rouge, et un sel de protoxide de manganèse :



Un excès d'acide déplace l'acide permanganique : si la liqueur est légèrement chauffée, elle se décolore, parce que l'acide permanganique se décompose par une faible élévation de température.

Les acides en *eux*, tels que les acides sulfureux, phosphoreux, transforment le manganate de potasse en sel de protoxide de manganèse : $\text{KO}, \text{MnO}^3 + 2\text{SO}^2 = \text{KO}, \text{SO}^3 + \text{MnO}, \text{SO}^3$.

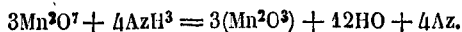
D'après M. Mitscherlich, le manganate de potasse est isomorphe avec le sulfate, le séléniate, le chromate de potasse, et dans les manganates neutres l'oxygène de l'acide est à l'oxygène de la base comme 3 : 1.

Le manganate de soude présente une grande analogie avec le manganate de potasse; les autres manganates sont insolubles et peuvent être préparés par double décomposition.

ACIDE PERMANGANIQUE. Mn^2O^7 .

L'acide permanganique se présente sous la forme d'une masse brune, cristalline et rayonnée; il est très soluble dans l'eau et fort peu stable; une température de 30 ou 40 degrés suffit pour le décomposer en oxygène et en hydrate de peroxide de manganèse. Les matières organiques telles que le sucre, le papier, etc., en opèrent la décomposition. L'oxygène, l'azote, le chlore sont sans action sur lui; l'hydrogène, les carbures d'hydrogène, les acides au minimum d'oxidation le décomposent rapidement.

En présence de l'ammoniaque, l'acide permanganique est décomposé et donne de l'eau, de l'azote et du sesqui-oxide de manganèse.



Cet acide forme avec les bases alcalines des sels solubles dans l'eau dont la dissolution est d'un beau rouge; ces sels sont, d'après M. Mitscherlich, isomorphes avec les perchlorates.

L'acide permanganique paraît se combiner avec l'acide sulfurique; lorsqu'on chauffe dans une cornue de l'acide permanganique sec et de l'acide sulfurique anhydre, il se sublime un composé cristallin de couleur cramoisie qui contient les éléments de l'acide sulfurique et de l'acide permanganique; cet acide double est décomposé par l'eau.

Préparation.

On obtient l'acide permanganique en décomposant le permanganate de barite par l'acide sulfurique étendu et froid.

Pour préparer le permanganate de barite on peut : 1° calciner de l'azotate de barite avec du peroxide de manganèse; 2° traiter une dissolution chaude de permanganate de potasse par de l'azotate d'argent; il se forme de l'azotate de potasse, et du permanganate d'argent qui est peu soluble dans l'eau froide et qui se dépose en cristaux; ce dernier sel est redissous dans l'eau chaude, et décomposé par du chlorure de barium qui produit du chlorure d'argent insoluble et du permanganate de barite soluble.

On peut préparer encore l'acide permanganique en décomposant du permanganate de barite par l'acide phosphorique.

PERMANGANATE DE POTASSE. KO, Mn^2O^7 .

Le permanganate de potasse peut être obtenu en cristaux volumineux de la plus grande régularité; il est soluble dans 15 à 16 p. d'eau froide; sa dissolution est d'un beau rouge; il se décompose dans les mêmes cir-

constances que l'acide permanganique, en sesqui-oxide de manganèse, en potasse et en oxigène. Il produit avec le phosphore, le soufre, des mélanges qui détonnent par le choc ou par la chaleur.

Le sucre décompose à froid le permanganate de potasse. Si l'on introduit une petite quantité de sucre dans une dissolution de permanganate de potasse, ce sel se change en manganate, et la liqueur, de rouge qu'elle était d'abord, devient verte; par un contact plus prolongé du sucre avec le manganate, la dissolution passe au brun jaunâtre, et contient alors du sesqui-oxide de manganèse qui, à l'état naissant, est soluble dans la potasse, mais qui se précipite au bout de quelques instants en flocons bruns.

Le permanganate de potasse peut revenir à l'état de manganate vert lorsqu'on le met en présence d'un grand excès de potasse. On suppose que dans cette réaction les substances étrangères contenues dans la potasse, absorbent de l'oxigène et changent le permanganate en manganate.

La dissolution de permanganate de potasse est devenue depuis quelque temps un réactif précieux. On s'en sert : 1° pour reconnaître des traces d'acide sulfureux dans l'acide chlorhydrique du commerce, ou pour constater la présence des composés nitreux dans l'acide azotique; 2° pour doser le fer, ainsi que l'a proposé M. Margueritte, et pour distinguer les sels de fer au minimum des sels de fer au maximum qui ne décolorent pas le permanganate; 3° on l'emploie aussi dans le dosage par voie humide des azotates et des phosphates.

Préparation.

Le permanganate de potasse prend naissance toutes les fois qu'on soumet le manganate de potasse à l'action d'un corps oxidant, tel que le nitre, le chlorate de potasse, etc. On peut le préparer en faisant passer un courant d'oxigène sur du manganate de potasse placé dans un tube de porcelaine et chauffé au rouge sombre.

On doit à MM. Wœhler et Grégory un procédé qui permet d'obtenir avec facilité de grandes quantités de permanganate de potasse pur.

On mêle exactement 4 p. de peroxide de manganèse et 3 1/2 p. de chlorate de potasse; on ajoute au mélange 5 parties de potasse caustique dissoute dans une petite quantité d'eau; on fait sécher la masse qu'on pulvérise de nouveau, et qu'on maintient au rouge sombre pendant une heure dans un creuset de terre.

La masse refroidie est traitée à plusieurs reprises par une grande quantité d'eau, et la liqueur qui en résulte est abandonnée au repos, ou filtrée sur du verre pilé. Il ne reste plus qu'à la concentrer suffisamment, pour qu'elle dépose au bout d'un certain temps de beaux cristaux de permanganate de potasse. La concentration du permanganate de potasse doit être opérée à une température aussi basse que possible pour éviter la décomposition de ce sel par la chaleur.

L'acide permanganique peut former avec la soude, la barite, la stron-

tiane, la chaux, l'oxide d'argent, etc., des sels qui sont colorés en rouge et qui présentent une certaine analogie avec le permanganate de potasse.

Tous ces sels peuvent être obtenus en décomposant le permanganate d'argent par des chlorures métalliques.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE PROTOXIDE
DE MANGANÈSE.

Ces sels sont en général incolores, ou légèrement colorés en rose; cette couleur est étrangère, elle est due à la présence d'un sel de cobalt, ou bien à des traces d'acide permanganique.

Potasse. — Précipité blanc, insoluble dans un excès de potasse, en partie soluble dans le chlorhydrate d'ammoniaque; ce précipité exposé à l'air devient brun et ensuite noir; le chlore opère ce changement avec rapidité.

Soude. — Même réaction.

Ammoniaque. — Précipité blanc d'une partie de l'oxide, l'autre restant combinée avec le sel ammoniacal. Si la dissolution est très acide, il ne se fait pas de précipité, mais la liqueur brunit bientôt au contact de l'air, et laisse déposer un oxide brun.

Carbonate de soude ou de potasse. — Précipité blanc légèrement rosé de carbonate de manganèse, inaltérable à l'air; peu soluble dans le chlorhydrate d'ammoniaque.

Carbonate d'ammoniaque. — Même réaction.

Phosphate alcalin. — Précipité blanc, inaltérable à l'air.

Acide oxalique ou oxalates. — Précipité blanc, cristallin, si les liqueurs sont concentrées; si elles contiennent du chlorhydrate d'ammoniaque, il ne se fait pas de précipité, ou du moins le précipité ne se forme qu'à la longue, et est alors coloré.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc rosé, soluble dans les acides.

Cyanoferride de potassium. — Précipité brun, insoluble dans les acides.

Tannin. — Pas de précipité.

Sulphhydrate d'ammoniaque. — Précipité de sulfure de manganèse, couleur de chair. Ce précipité brunit à l'air, et est insoluble dans un excès de réactif.

Acide sulfhydrique. — Pas de précipité, même en présence des acétates solubles.

Les substances organiques non volatiles peuvent masquer en partie les réactions des sels de manganèse.

Les sels de protoxide de manganèse chauffés au chalumeau avec du borax, donnent un verre qui se colore en violet dans la flamme extérieure, et qui se décolore dans la flamme intérieure.

Chauffés avec de l'azotate de potasse et de la potasse, les sels de manganèse donnent du manganate de potasse qui colore l'eau en vert, forme

une liqueur rose avec les acides étendus, et se décolore rapidement par le contact de l'acide sulfureux ou des matières organiques, comme le sucre, le papier, etc. Ce dernier caractère est le plus important, et sert à distinguer le manganèse de tous les autres métaux.

D'après M. Crum, on constate facilement la présence de la plus légère trace de manganèse, en faisant chauffer la dissolution dans laquelle on suppose l'existence de ce métal, avec un mélange d'acide plombique et d'acide azotique étendu; la liqueur prend aussitôt une teinte rouge due à la formation de l'acide permanganique. M. Crum a pu reconnaître ainsi le manganèse dans la chaux ordinaire, et même dans certains marbres blancs.

CARACTÈRES DES SELS DE SESQUI-OXIDE DE MANGANÈSE.

Les sels de sesqui-oxide de manganèse sont peu connus, et d'ailleurs sans usage: ils se transforment avec une grande facilité en sels de protoxide en dégageant de l'oxigène.

La potasse, l'ammoniaque, les alcalis carbonatés ou bicarbonatés forment dans leurs dissolutions un précipité brun.

Le phosphate de soude les précipite lorsque les dissolutions sont neutres.

L'acide oxalique n'y produit pas de précipité.

Le sulfhydrate d'ammoniaque donne un précipité couleur de chair et communique même cette couleur au sesqui-oxide.

L'acide sulfhydrique forme un précipité laiteux, qui est un dépôt de soufre. Dans ce cas le sel de sesqui-oxide est ramené à l'état de sel de protoxide.

Les caractères au chalumeau sont les mêmes que ceux des sels de protoxide.

DOSAGE DU MANGANÈSE.

Le manganèse est précipité de ses dissolutions à l'état de carbonate de manganèse, par un carbonate alcalin; on doit chauffer la liqueur après l'addition du carbonate pour précipiter complètement le manganèse: si la dissolution contient des sels ammoniacaux qui s'opposent à la précipitation du carbonate de manganèse, on la chauffe avec un excès de carbonate alcalin jusqu'à ce qu'elle ne dégage plus d'ammoniaque: le carbonate de manganèse est insoluble dans l'eau, il peut être lavé à l'eau bouillante; on le sèche et on le calcine à une forte chaleur rouge dans un creuset de platine, afin de le transformer en oxide rouge de manganèse Mn^3O^4 , qui est indécomposable par la chaleur.

CHLORURE DE MANGANÈSE. $MnCl, 6HO$.

Le chlorure de manganèse cristallise en tables quadrilatères, de couleur rosée, très solubles dans l'eau, et déliquescentes au contact de l'air

humide. Ces cristaux contiennent 6 équivalents d'eau ou 46,2 p. 100.

La solubilité du chlorure de manganèse dans l'eau augmente avec la température jusqu'à 62°; cent parties d'eau à 62° dissolvent 55 parties de chlorure de manganèse anhydre; mais à partir de ce point, la solubilité semble diminuer.

L'alcool dissout le chlorure de manganèse et présente alors la propriété de brûler avec une flamme rouge. L'alcool peut se combiner au chlorure de manganèse et former des cristaux incolores, qui ont pour formule : $\text{ClMn}, 2(\underbrace{\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^2}_{\text{Alcool}})$.

Préparation.

Le chlorure de manganèse est produit en quantités très considérables dans les usines où l'on prépare le chlore. Lorsqu'on l'a obtenu en traitant le bi-oxide de manganèse naturel par l'acide chlorhydrique, il n'est jamais pur : il contient toujours une certaine quantité d'acide chlorhydrique libre, et de plus des chlorures de calcium, de barium, de fer, et quelquefois des chlorures de cobalt et de plomb.

Plusieurs cristallisations successives le débarrassent de la plus grande partie de ces corps étrangers, mais il retient encore du fer qu'on ne peut séparer qu'en le faisant bouillir avec du carbonate de chaux ou de barite, ou mieux avec du carbonate de manganèse, qui précipitent l'hydrate de sesqui-oxide de fer. Si le chlorure de manganèse contient du plomb et du cuivre, on précipite ces métaux par l'acide sulfhydrique.

Pour obtenir immédiatement le chlorure de manganèse pur, on réduit le bi-oxide de manganèse naturel en poudre fine; on le lave avec de l'acide chlorhydrique faible pour en séparer les carbonates terreux qu'il contient souvent, et on le calcine au rouge obscur avec la moitié de son poids de chlorhydrate d'ammoniaque. Il se dégage de l'eau, de l'azote, de l'ammoniaque, et il se forme du chlorure de manganèse qui reste mêlé avec une certaine quantité de bi-oxide non altéré; le résidu de la calcination traité par l'eau bouillante, laisse cristalliser un sel très pur, qui ne contient pas de traces de fer.

Dans cette opération, l'oxide de manganèse, se trouvant toujours en excès, s'empare du chlore contenu dans le chlorhydrate d'ammoniaque, et il ne se forme pas de chlorure de fer.

Usages.

Le chlorure de manganèse est employé dans la teinture pour obtenir les couleurs brunes dites *solitaires*. M. Mallet en a proposé l'emploi pour l'épuration du gaz de l'éclairage. Ce sel décompose, en effet, avec la plus grande facilité les sels ammoniacaux (carbonate et sulfhydrate), qui accompagnent les produits gazeux de la distillation de la houille.

On a essayé de produire un oxide de manganèse pouvant servir à préparer du chlore, en décomposant le chlorure de manganèse par de la chaux : le protoxide de manganèse, qui se précipite d'abord, étant exposé à l'air se transforme en sesqui-oxide qui produit du chlore quand on le dissout dans l'acide chlorhydrique; mais ces essais n'ont pas réussi jusqu'à présent : le protoxide de manganèse ne s'oxide qu'avec lenteur dans son contact avec l'air; et d'ailleurs le sesqui-oxide (Mn^2O^3), au lieu d'éliminer comme le bi-oxide la moitié du chlore contenu dans l'acide chlorhydrique, n'en dégage que le tiers.

Le protochlorure de manganèse forme avec le chlorhydrate d'ammoniaque un sel double cristallisable, dans lequel l'ammoniaque caustique ne produit pas de précipité.

SESQUICHLORURE DE MANGANÈSE.

Le sesqui-oxide de manganèse se dissout à froid dans l'acide chlorhydrique, et forme une liqueur brune très foncée, qui contient du sesquichlorure de manganèse.

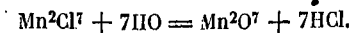
Ce corps est très peu stable; la plus faible élévation de température le décompose, dégage du chlore et le transforme en protochlorure de manganèse.

PERCHLORURE DE MANGANÈSE. Mn^2Cl^7 . — PERFLUORURE DE MANGANÈSE. Mn^2F^7 .

M. Dumas a obtenu le perchlorure de manganèse en versant de l'acide sulfurique concentré sur un mélange de chlorure de sodium et de caméléon minéral.

Il se produit dans cette réaction un gaz vert-brun, qui se condense par un froid de -15° en un liquide verdâtre.

L'eau le décompose et le transforme en acide chlorhydrique et en acide permanganique :



Le perchlorure de manganèse n'a pas encore été analysé. Quelques chimistes pensent que ce corps pourrait bien être une combinaison d'acide manganique ou d'acide permanganique avec un perchlorure de manganèse; il serait comparable alors au bichromate de perchlorure de chrome, $(CrO^3)^2, CrCl^3$, dont nous parlerons en traitant du chrome.

M. Wœhler a obtenu un gaz verdâtre correspondant au perchlorure de manganèse, en traitant un mélange de caméléon et de fluorure de calcium par de l'acide sulfurique concentré : ce corps aurait pour formule Mn^2F^7 ; ce corps serait le perfluorure de manganèse.

SULFURE DE MANGANÈSE. MnS .

Ce sulfure se précipite à l'état d'hydrate, quand on verse un sulfure soluble dans un sel de manganèse. On l'obtient alors sous la forme d'une poudre amorphe d'une couleur rougeâtre pâle, qui passe au brun lorsqu'on l'expose au contact de l'air. Les acides sulfurique et chlorhydrique décomposent le sulfure de manganèse, et produisent un dégagement d'acide sulfhydrique.

D'après M. Voelkel, le sulfure de manganèse préparé en décomposant l'acétate de manganèse par l'hydrogène sulfuré, est d'un beau rouge, surtout s'il a été exposé à la lumière solaire.

Il existe un sulfure de manganèse natif qui se présente en une masse compacte, brillante, d'une couleur noire passant au vert par la trituration. On prépare artificiellement le sulfure de manganèse par la voie sèche, en chauffant au rouge sombre un mélange de soufre et de bi-oxide de manganèse : $MnO_2 + 2S = MnS + SO_2$. Cette réaction est quelquefois mise à profit pour obtenir l'acide sulfureux.

Les cristaux d'hydrate de sesqui-oxide de manganèse (manganite) décomposés au rouge par le sulfure de carbone donnent un sulfure de manganèse qui conserve la couleur et l'aspect des cristaux qui ont servi à le préparer.

Le sulfate de manganèse exposé à une température élevée à l'action de l'hydrogène, se change en *oxisulfure* de manganèse. Ce dernier composé prend feu quand on le chauffe à l'air et se convertit en oxide rouge. Il se dissout dans les acides, en dégagant de l'acide sulfhydrique.

Le sulfure de manganèse forme avec les sulfures de potassium et de sodium des combinaisons qui ont pour formule : $(MnS)^3, KS$ et $(MnS)^3, NaS$. On les obtient en exposant graduellement à une chaleur rouge le sulfate de manganèse anhydre mêlé au 1/5 de son poids de charbon, à 3 fois son poids de carbonate de potasse ou de soude et à un excès de soufre. La masse, traitée par l'eau après son refroidissement, laisse un résidu cristallin d'un rouge foncé qui constitue les sulfures doubles de manganèse et de potassium ou de sodium.

Ces composés sont très oxidables, insolubles dans l'eau et attaquables par les acides les plus faibles.

PHOSPHURE DE MANGANÈSE. Mn^3Ph .

Ce corps est blanc, brillant, inaltérable à l'air, très fusible et cassant. On le prépare soit directement en chauffant du manganèse avec du phosphore, soit en exposant le chlorure de manganèse à une température rouge dans un courant d'hydrogène phosphoré : $3MnCl + PhH^3 = 3HCl + Mn^3Ph$.

ARSÉNIURE DE MANGANÈSE. Mn^2As .

Ce corps est blanc-grisâtre, d'un éclat assez vif, d'une densité de 5,55. Il est dur et cassant. Il brûle avec une flamme bleuâtre en répandant une forte odeur d'ail.

On peut le produire directement en exposant le manganèse à l'action de l'arsenic, à une température rouge.

CARBURE DE MANGANÈSE.

Le manganèse chauffé avec du carbone forme un carbure qui peut être comparé à la fonte; les propriétés de ce corps sont à peine connues.

SILICIURE DE MANGANÈSE.

Le siliciure de manganèse est d'un gris d'acier; insoluble dans l'eau régale, on l'obtient en chauffant un mélange de peroxide de manganèse, de silice et de charbon. Il est ordinairement mêlé de carbure de manganèse.

SULFATE DE PROTOXIDE DE MANGANÈSE. MnO,SO^3 .

Le sulfate de protoxide de manganèse est incolore ou légèrement rosé, très soluble dans l'eau, et se dépose, par le refroidissement, en cristaux qui contiennent des quantités d'eau qui varient avec la température à laquelle la cristallisation s'est opérée.

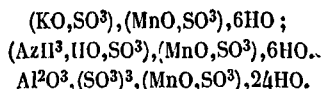
Les cristaux qui se déposent entre 0 et + 6° renferment 7 équivalents d'eau et sont isomorphes avec le sulfate de protoxide de fer: $FeO,SO^3,7HO$. Entre 8° et 15° le sulfate de manganèse prend 4 équivalents d'eau de cristallisation, et lorsqu'il se dépose d'une dissolution chaude, il n'en retient plus que 3 équivalents.

D'après Brandes, le sulfate $MnO,SO^3,7HO$, qui s'effleurit entre 10 et 12°, se convertit en un sel à 6 équivalents d'eau; à la température de 18°, il donne un autre sel qui contient 4 équivalents d'eau. L'alcool anhydre peut également déshydrater le sulfate de manganèse; il enlève à + 10° 2 équivalents d'eau au sulfate $MnO,SO^3,7HO$, et 3 équivalents à + 20°; et enfin l'acide sulfurique à chaud lui enlève 6 équivalents: le sulfate de manganèse peut donc contenir depuis 1 jusqu'à 7 équivalents d'eau de cristallisation.

Les combinaisons de sulfate de manganèse et d'eau qui ont été le mieux étudiées sont celles qui contiennent 7 et 4 équivalents d'eau. Les cristaux que l'on obtient en concentrant une dissolution de sulfate de manganèse contiennent ordinairement 4 équivalents d'eau.

Le sulfate de manganèse se décompose au rouge en produisant de l'acide sulfureux, de l'acide sulfurique et un résidu d'oxide rouge: $3MnO,SO^3 = SO^2 + 2SO^3 + Mn^3O^4$.

Le sulfate de manganèse se combine avec les sulfates de potasse, d'ammoniaque et d'alumine pour former des sels doubles, qui sont cristallisables et ont pour formules :



Ce dernier sel double se rencontre dans la nature. Il en existe, près d'Algoa-Bay, dans l'Afrique méridionale, un gîte considérable. On le trouve en cristaux incolores, fibreux, brillants comme l'amiante, et très solubles dans l'eau.

Préparation.

On prépare le sulfate de manganèse en chauffant modérément une pâte faite avec de l'acide sulfurique et du peroxide de manganèse : il se forme ainsi un mélange de sulfate neutre et de sous-sulfate de manganèse insoluble, qu'on sépare l'un de l'autre par des lavages.

Comme le peroxide de manganèse du commerce n'est pas pur, et qu'il contient du carbonate de chaux et de l'oxide de fer, le sulfate de manganèse qu'il forme contient aussi de la chaux et de l'oxide de fer; on précipite ces deux bases au moyen du carbonate de manganèse. La liqueur, soumise à l'évaporation, donne des cristaux de sulfate de manganèse pur.

Le meilleur mode de préparation du sulfate de manganèse, consiste à exposer à une température d'un rouge sombre un mélange de parties égales de sulfate de fer du commerce et de bi-oxide de manganèse naturel; la masse refroidie cède à l'eau du sulfate de manganèse très pur et laisse un résidu de sesqui-oxide de fer et de peroxide de manganèse qui a été employé en excès.

SULFATE DE SESQUI-OXIDE DE MANGANÈSE. $\text{Mn}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3$.

Le sesqui-oxide de manganèse, mis en contact avec de l'acide sulfurique, se dissout lentement en produisant un sel qui est représenté par la formule suivante: $\text{Mn}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3$ (1). La dissolution de ce sel est rouge; elle se décolore instantanément par l'acide sulfureux; la chaleur de l'ébullition la décompose en dégageant de l'oxigène.

Le sulfate de sesqui-oxide de manganèse cristallise difficilement, mais lorsqu'il est uni au sulfate de potasse, il donne de beaux cristaux d'alun de manganèse, isomorphes avec ceux de l'alun de potasse, et qui ont pour formule : $(\text{Mn}^2\text{O}^3, (\text{SO}^3)^3), (\text{SO}^3, \text{KO}), 24\text{HO}$.

Le sulfate d'ammoniaque peut former aussi un alun de manganèse qui a pour formule : $(\text{AzH}^3, \text{HO}, \text{SO}^3), (\text{Mn}^2\text{O}^3, (\text{SO}^3)^3), 24\text{HO}$.

(1) L'étude des sels de sesqui-oxide de manganèse exige de nouvelles recherches; on n'a pas encore apprécié exactement les circonstances dans lesquelles ils se produisent; il arrive souvent que le sesqui-oxide de manganèse est complètement insoluble dans l'acide sulfurique même concentré.

Le sesqui-oxide de manganèse peut se combiner avec certains acides organiques ; il se dissout à froid dans l'acide acétique , et produit un sel coloré en brun.

HYPOSULFATE DE MANGANÈSE. MnO, S^2O^5 .

L'hyposulfate ou dithionate de manganèse, se produit par l'action de l'acide sulfureux sur le bi-oxide de manganèse en présence de l'eau. Nous avons dit précédemment que dans cette réaction il se forme un mélange de sulfate et d'hyposulfate ; cependant d'après M. Berzélius, l'hyposulfate se produit seul lorsque le bi-oxide de manganèse est parfaitement pur : $(MnO^2 + 2SO^2 = MnO, S^2O^5)$, et il ne se forme de sulfate de manganèse qu'autant que le bi-oxide de manganèse est mêlé d'hydrate de sesqui-oxide.

L'hyposulfate de manganèse est très soluble et difficilement cristallisable. Il sert à la préparation des autres hyposulfates, et particulièrement de l'hyposulfate de barite, dont on extrait facilement l'acide hyposulfurique.

CARBONATE DE MANGANÈSE. MnO, CO^2 .

On prépare le carbonate de manganèse en versant un carbonate soluble dans un sel de protoxide de manganèse ; ce sel est blanc, insoluble dans l'eau, légèrement soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique, décomposable par une chaleur rouge en protoxide de manganèse et en acide carbonique : chauffé au contact de l'air, il passe rapidement à l'état d'oxide rouge (Mn^3O^4).

Le carbonate de manganèse qu'on trouve dans la nature est anhydre, d'une couleur rosée, d'une densité de 3,5. Il est toujours mêlé à du carbonate de chaux et à du carbonate de fer avec lesquels il est isomorphe. Le fer spathique qui contient du carbonate de manganèse est particulièrement propre à la fabrication de l'acier.

PHOSPHATE DE MANGANÈSE. $(MnO)^2, HO, PhO^5$.

Ce sel est blanc, peu soluble dans l'eau, légèrement soluble dans le carbonate d'ammoniaque, et se dépose par l'ébullition. On distingue ce sel, des phosphates de chaux et de magnésie avec lesquels on pourrait le confondre dans les analyses, en ce qu'il donne une masse verte de manganate de soude, lorsqu'on le fond au chalumeau avec de l'azotate ou du carbonate de soude.

Il existe un minéral formé de phosphate de manganèse et de phosphate de fer.

SILICATES DE MANGANÈSE.

On trouve dans la nature deux silicates de manganèse basiques, dont l'un est noir et soluble dans les acides : $(MnO)^3, SiO^3, 3HO$; l'autre, qui a

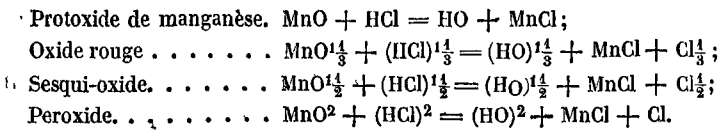
pour formule $(\text{MnO})^3, 2\text{SiO}^3$, se présente en masses compactes ou plus rarement en cristaux, dont le clivage est le même que celui du pyroxène.

Ce dernier silicate n'est pas décomposé par les acides.

ESSAIS DES OXIDES DE MANGANÈSE.

Dans les essais des oxides de manganèse, on se propose de déterminer la quantité de chlore qu'un oxide de manganèse peut donner quand on le soumet à l'action de l'acide chlorhydrique.

Pour faire comprendre le principe de cette analyse, il est utile de se rappeler ici l'action que l'acide chlorhydrique exerce sur les différents oxides de manganèse ;



Ces formules démontrent que les oxides de manganèse donnent, quand on les chauffe avec de l'acide chlorhydrique, une proportion de chlore qui est représentée exactement par la quantité d'oxigène qui se trouve en plus du protoxide : ainsi le protoxide de manganèse traité par l'acide chlorhydrique ne produit que du chlorure de manganèse et de l'eau ; l'oxide rouge dégage 1/3 d'équivalent de chlore ; le sesqui-oxide en produit 1/2 équivalent, et le peroxide de manganèse en donne un équivalent ; les manganèses n'ayant de valeur que pour le chlore qu'ils produisent quand on les traite par l'acide chlorhydrique, on comprend que l'essai d'un manganèse puisse se faire en appréciant la quantité de chlore que dégage cet oxide sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

C'est sur ce principe qu'est fondée l'analyse des manganèses, par la méthode que l'on doit à M. Gay-Lussac.

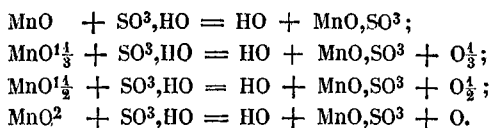
L'expérience directe a démontré que du peroxide de manganèse pur pris sous le poids de 3^{gr},98 donne exactement un litre de chlore à 0° et à la pression de 0^m,76, quand on le dissout dans l'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on se propose de faire l'essai d'un manganèse du commerce, on en pèse 3^{gr},98 que l'on introduit dans un petit ballon A (pl. 2, fig. 23), qui porte un long tube BC venant se rendre dans une dissolution étendue de potasse placée dans un ballon D à long col ; on verse sur le manganèse 25 ou 30 grammes d'acide chlorhydrique concentré qui ne doit pas contenir d'acide sulfureux ; on bouche immédiatement le ballon avec le bouchon qui s'adapte au tube BC ; on chauffe légèrement l'acide chlorhydrique pour faciliter la réaction ; il se dégage du chlore qui vient se dissoudre dans la liqueur alcaline ; lorsque le manganèse est dissous, et qu'il ne se dégage plus de chlore, on arrête l'opération ; la liqueur alcaline chlorée est mêlée à une quantité d'eau telle que son volume représente un litre : on l'analyse ensuite au moyen de l'acide arsénieux

titré par une méthode qui a été décrite en traitant de la chlorométrie. Si l'analyse démontre que cette dissolution contient, par exemple, 80 centilitres de chlore, c'est que le manganèse soumis à l'expérience était formé de 80 p. 100 de peroxide de manganèse pur, et de 20 p. 100 de substances étrangères. On dit alors qu'il marque 80°.

Les manganèses que l'on trouve en général dans le commerce marquent de 65 à 70°.

On peut encore, d'après M. Gay-Lussac, analyser un manganèse en déterminant la proportion d'oxigène qu'il dégage lorsqu'on le chauffe avec de l'acide sulfurique concentré; les formules suivantes démontrent, en effet, que les oxides de manganèse traités par l'acide sulfurique dégagent toute la quantité d'oxigène qu'ils contiennent en plus de celle qui constitue le protoxide :

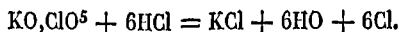


L'analyse se fait dans un appareil qui présente de l'analogie avec celui que Lavoisier avait employé pour l'analyse de l'air, et qui permet de déterminer le volume de l'oxigène dégagé (pl. 1, fig. 23) : cette méthode donne en général des résultats moins précis que la première.

On doit à M. Levol un mode d'essai des manganèses, dans lequel le peroxide de manganèse à analyser est traité par l'acide chlorhydrique en présence d'une quantité connue de protochlorure de fer : en appréciant la proportion de perchlorure de fer qui se forme, on peut connaître la quantité de chlore qui s'est produite, et par conséquent le titre du manganèse soumis à l'essai.

On introduit dans un matras à col court, de la capacité de 3 à 4 décilitres, 4^{sr},858 de fils de clavecin, sur lesquels on verse environ 100 grammes d'acide chlorhydrique pur et concentré. On ferme le matras avec un bouchon de liège, portant un petit tube droit à entonnoir, effilé à sa partie inférieure. On chauffe légèrement pour accélérer la dissolution du fer; lorsque ce métal est dissous, on ajoute dans le matras 3^{sr},980 du manganèse à essayer que l'on a renfermé dans un morceau de papier. On ferme aussitôt le matras avec le bouchon, on agite légèrement la liqueur, et on la porte à l'ébullition. Le chlore dégagé par le manganèse est entièrement absorbé par le protochlorure de fer. Si le manganèse essayé était parfaitement pur, la quantité employée serait précisément celle qu'il faudrait prendre pour perchlorurer le protochlorure de fer résultant de la dissolution de 4^{sr},858 de fer dans l'acide chlorhydrique; mais le manganèse contient toujours des corps étrangers, et par conséquent la quantité de manganèse 3^{sr},980 est insuffisante pour perchlorurer le fer. Il faut achever la chloruration avec une quantité

connue de chlore, ou mieux en ajoutant goutte-à goutte dans la dissolution de fer qui est bouillante, une dissolution de chlorate de potasse dont le titre est connu, et qui agit sur le sel de fer comme du chlore libre; la liqueur normale de chlorate de potasse est mesurée dans une burette et versée avec cet instrument dans le tube à entonnoir. Un litre de cette dissolution représente un litre de chlore. Elle produit, avec un excès d'acide chlorhydrique bouillant, une réaction qui est exprimée par la formule suivante :



Tant qu'il reste du protochlorure de fer à transformer en perchlorure, tout le chlore que dégage le chlorate de potasse est absorbé par le sel de fer au minimum; mais quand la chloruration est terminée, le chlore devenu libre peut réagir alors sur un papier coloré avec du sulfate d'indigo ou avec du tournesol que l'on a interposé entre le bouchon et le col du ballon : c'est à ce signe que l'on reconnaît que l'opération est terminée.

Si pour compléter la perchloruration du fer il a fallu 15 centilitres de la dissolution normale de chlorate de potasse, c'est que les 3^{sr},98 de manganèse soumis à l'essai ont produit $100 - 15 = 85$ centilitres de chlore. Son titre est de 85°.

Nous venons de décrire des méthodes qui permettent d'apprécier exactement la proportion du chlore que peut dégager un peroxide de manganèse, quand on le traite par l'acide chlorhydrique.

Mais l'essai d'un manganèse exige encore une autre détermination qui n'est pas moins importante que la première pour le fabricant : en effet, les manganèses du commerce sont souvent mélangés à du sesqui-oxide de fer, à des carbonates de chaux, de barite, etc., qui saturent une certaine quantité d'acide chlorhydrique qui se trouve ainsi consommé inutilement pour produire des chlorures de fer, de calcium, de barium; dans un essai complet de manganèse, il faut donc déterminer non seulement la quantité de chlore que peut dégager cet oxide, mais encore la proportion d'acide chlorhydrique qui est consommée par les corps étrangers contenus dans le manganèse.

Pour apprécier d'une manière approximative la quantité d'oxides ou de carbonates étrangers, on peut traiter le manganèse par une dissolution d'acide chlorhydrique titrée, qui est assez étendue pour dissoudre les corps étrangers sans attaquer le peroxide de manganèse. L'opération est très simple et se fait d'après les principes posés à l'article ALCALIMÉTRIE.

Cette détermination peut encore être faite par une autre méthode dont nous allons donner le principe, en suivant les indications que l'on doit à M. Gay-Lussac.

On traite 3^{sr},98 de peroxide de manganèse à essayer, par un grand excès d'acide chlorhydrique; soit 25 centimètres cubes, et on détermine

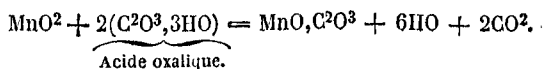
le titre du manganèse par le procédé ordinaire. Il reste en dissolution du chlorure de manganèse et un excès d'acide chlorhydrique.

On apprécie cet excès d'acide chlorhydrique en versant dans la liqueur une dissolution titrée de carbonate de soude; il se forme du carbonate de manganèse qui se redissout dans l'acide tant que la liqueur contient de l'acide chlorhydrique en excès; la saturation est opérée lorsque le précipité de carbonate de manganèse ne se redissout plus. Le volume de dissolution titrée de carbonate de soude qui a été nécessaire pour saturer l'acide, fait connaître la quantité d'acide chlorhydrique qui était libre; on la retranche donc des 25 centilitres d'acide employé. Le reste représente la proportion d'acide chlorhydrique qui a servi à attaquer le peroxyde de manganèse et à dissoudre les corps étrangers. Le titre du manganèse ayant été déterminé par une expérience préalable, on sait la proportion d'acide chlorhydrique qui a été employée pour attaquer le peroxyde de manganèse; le reste représente donc la quantité d'acide chlorhydrique consommée par les corps étrangers contenus dans le manganèse. On néglige dans cette analyse la faible quantité d'acide chlorhydrique qui se dégage avec le chlore pendant la réaction de l'acide chlorhydrique sur le peroxyde de manganèse.

Pour terminer ce qui est relatif aux essais de manganèse, il nous reste à parler de trois réactions qui sont surtout intéressantes au point de vue théorique.

1° Lorsqu'on fait passer le chlore qui provient de la dissolution d'un manganèse dans l'acide chlorhydrique, dans une dissolution d'acide sulfureux et de chlorure de barium contenant de l'acide chlorhydrique, il se forme du sulfate de barite et de l'acide chlorhydrique: $\text{BaCl} + \text{SO} + 2\text{HO} + \text{Cl} = \text{BaO},\text{SO}^3 + 2\text{HCl}$; si l'on chasse l'excès d'acide sulfureux en chauffant la dissolution dans une atmosphère d'acide carbonique, afin d'éviter l'action de l'air qui formerait de l'acide sulfurique, et si l'on pèse le sulfate de barite produit, le poids de ce sel permet de calculer la quantité de chlore qui a été dégagée par le manganèse: on voit, en effet, d'après l'équation précédente, qu'un équivalent de sulfate de barite correspond à 1 équivalent de chlore. Cette réaction a été appliquée par M. Ebelmen à l'analyse des manganèses.

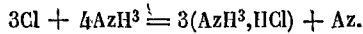
2° Le peroxyde de manganèse, traité par l'acide oxalique, produit de l'acide carbonique, de l'eau et de l'oxalate de manganèse.



En recevant dans de l'eau de barite l'acide carbonique qui se dégage, le poids du carbonate de barite peut faire apprécier le titre d'un manganèse; en effet, 2 équivalents d'acide carbonique correspondent à 1 équivalent de peroxyde de manganèse pur.

Il faut avoir le soin dans ce mode d'essai de décomposer préalablement, au moyen d'un acide étendu, les carbonates qui peuvent se trouver dans le manganèse.

3° Si l'on fait passer dans de l'ammoniaque, le chlore qui se dégage pendant la dissolution du peroxide de manganèse dans l'acide chlorhydrique, il se forme du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'azote.



2 volumes d'azote = Az correspondent à 6 volumes de chlore = Cl³ ; en mesurant l'azote produit dans cette réaction, on peut donc déterminer la proportion du chlore que dégage un peroxide de manganèse, lorsqu'on le dissout dans l'acide chlorhydrique.

GISEMENT DES MINÉRAIS DE MANGANÈSE.

Les oxides de manganèse anhydres ou hydratés se trouvent en filons dans les terrains primitifs et de transition (Angleterre, Hartz) ; ils forment ordinairement des amas irréguliers intercalés à la séparation des terrains primitifs et des terrains secondaires (Saône-et-Loire) ; quelquefois aussi ils constituent des veines ou des amas irréguliers dans les terrains jurassiques.

MINÉRAIS DE MANGANÈSE.

Les minerais de manganèse les plus importants sont : la pyroluzite, la braunite, la manganite, l'hausmanite ; ces corps ont été décrits en traitant des oxides de manganèse, et constituent les seuls minerais de manganèse qui soient exploités.

MANGANÈSE BARITIQUE, PSILOMÉLANE, OU OXIDE SANS CLIVAGE.

Cette espèce est d'un noir bleuâtre ; on ne l'a pas encore observée cristallisée : sa densité est de 4,145 ; on la considère comme une combinaison de barite et de peroxide de manganèse ; elle est très abondante à Romaneche près Mâcon, en Prusse, en Bohême, en Silésie. Elle donne de l'eau à la distillation ; elle est inattaquable par les alcalis et les carbonates alcalins en dissolution, ce qui prouve qu'elle ne contient pas d'acide manganique.

L'acide azotique même concentré n'attaque pas à froid le manganèse baritique ; une forte calcination le décompose, il se dégage de l'oxygène et l'oxide de manganèse passe à l'état d'oxide rouge ; la barite devient libre alors et les acides peuvent la dissoudre.

Nous donnons, d'après M. Berthier, l'analyse de deux variétés de manganèse baritique.

	Romanèche.	Dordogne.
Oxide rouge de manganèse.	70,3	64,4
Oxigène	7,2	7,5
Eau	4,0	7,0
Barite	16,5	4,6
Oxide rouge de fer	»	6,8
Argile	2,0	10,0

On n'a pas encore rencontré dans la nature le carbonate de manganèse pur; il est toujours combiné aux carbonates de chaux, de fer et de magnésie.

Le sulfure de manganèse est très rare; on ne l'a trouvé qu'en petite quantité en Cornouailles.

On connaît un grand nombre de silicates simples ou multiples de manganèse.

Parmi les silicates multiples nous citerons le grenat manganésifère de Franklin, l'épidote manganésifère et la carpholite. Voici l'analyse de ces trois minéraux.

	Grenat.	Epidote.	Carpholite.
Protoxide de manganèse.	16,7	14,1	19,2
Oxide de fer.	15,8	6,6	2,3
Chaux.	22,9	21,6	0,3
Magnésie	»	4,8	»
Alumine.	7,9	17,7	26,6
Silice	33,8	38,5	36,1
Eau.	»	»	10,8

FER.

Le fer est considéré comme le plus important de tous les métaux. Il est très abondant dans la nature; il s'y trouve surtout à l'état d'oxide, de sulfure et de carbonate.

Le fer du commerce n'est jamais pur; il contient toujours des traces de carbone de silicium, et quelquefois de phosphore.

Comme on observe quelques différences entre les propriétés du fer pur et celles du fer du commerce, nous examinerons séparément le fer sous ces deux états.

FER PUR.

Pour obtenir le fer dans un état de pureté absolue, il faut réduire un de ses oxides par l'hydrogène sec sous l'influence de la chaleur.

La température à laquelle s'opère la réduction exerce une grande influence sur les propriétés du métal. Si cette réduction s'est faite au rouge vif, le fer est d'un blanc d'argent, il présente la plupart des propriétés physiques des fers de première qualité du commerce; il est seulement un peu plus difficile à fondre.

Si l'on réduit, comme l'a reconnu M. Magnus, du peroxide de fer pur par de l'hydrogène, à la température d'une flamme de lampe à alcool, on obtient le fer sous la forme d'une poudre noire excessivement poreuse, qui s'enflamme à la température ordinaire, dès qu'on la projette dans l'air; à cet état le fer porte le nom de *fer pyrophorique de Magnus*.

L'inflammabilité du fer est encore augmentée, lorsqu'on interpose entre ses molécules un corps qui les divise: ainsi le fer réduit en présence d'un corps réfractaire tel que l'alumine, s'enflamme au contact de l'air, et peut d'ailleurs supporter une température élevée sans cesser d'être pyrophorique.

On prépare dans les laboratoires le fer pyrophorique de Magnus, en précipitant par un excès d'ammoniaque la dissolution d'un sel de fer au maximum mêlée d'un peu d'alun; il se forme ainsi un mélange d'hydrate de sesqui-oxide de fer et d'alumine qui est lavé, séché et pulvérisé. La poudre est introduite, sous le poids de 2 ou 3 décigrammes, dans une petite ampoule en verre qui communique avec un appareil à hydrogène sec (pl. 23, fig. 3). On chauffe légèrement l'ampoule; lorsqu'il ne se dégage plus de vapeur d'eau, on laisse refroidir le métal dans un courant d'hydrogène et l'on ferme ensuite l'ampoule à la lampe.

Lorsqu'on casse l'ampoule de verre et qu'on projette le fer dans l'air, le métal s'y enflamme avec éclat.

Pour préparer du fer pur en masse, on fond au feu de forge, dans un creuset réfractaire et luté avec de l'argile, du fil de fer avec 1/5 de son poids d'oxide de fer; le mélange doit être recouvert de verre pur et exempt de métal: l'oxigène de l'oxide de fer brûle le charbon contenu dans le fer du commerce, et oxide le silicium et le phosphore qui passent dans le verre à l'état de phosphates et de silicates alcalins. On obtient ainsi le fer sous forme de culot d'un blanc d'argent.

M. Peligot a obtenu du fer très pur en beaux cristaux cubiques en réduisant, sous l'influence d'une température élevée, le protochlorure de fer par l'hydrogène. La réduction des chlorures par l'hydrogène peut être appliquée à la préparation de plusieurs métaux purs.

FER DU COMMERCE.

Le fer du commerce est d'un gris bleuâtre, malléable, ductile; c'est le plus tenace de tous les métaux; un fil de 2 millimètres de diamètre exige un poids de 250 kil. pour se rompre; lorsqu'il est poli, il possède beau-

coup d'éclat ; il a une saveur et une odeur très faibles : il devient cassant par l'écroutissage, on lui rend sa ténacité en le faisant *recuire*.

Le fer est naturellement grenu, et de qualité d'autant meilleure que le grain est plus fin et plus brillant ; il devient nerveux par le martelage ; la cassure d'un bon fer présente un nerf tordu, fin et brillant : si on le martelle à froid dans le sens de sa longueur, ou si on le trempe, il redevient grenu : le fer poli présente souvent des taches brunes qui portent le nom de *pailles*, qui sont dues à l'interposition de scories ou d'oxide de fer.

Les fers du commerce se partagent en *fers forts*, qui se laissent forger et courber à froid ou chaud, et en *fers rouverains*, qui cassent à froid ou à une température plus ou moins élevée : ces deux espèces principales de fer comprennent plusieurs variétés ; aussi les fers rouverains se divisent en deux catégories : 1° les *fers métis*, qui cassent à chaud ; ils doivent cette propriété à une certaine quantité de soufre et d'arsenic ; la plus faible proportion de soufre suffit pour rendre le fer insoudable ; 2° les *fers tendres*, qui contiennent une certaine proportion de phosphore, et qui cassent à froid ; leur cassure est à gros grains brillants.

Les fers rouverains, qui se cassent à froid et à chaud, ne peuvent être appliqués à aucun usage.

Le fer fondu, qui se refroidit lentement, cristallise en cubes ou en octaèdres. Le fer peut même cristalliser sans perdre son état solide ; cette propriété exerce une grande influence sur sa ténacité. Lorsqu'on soumet en effet pendant un certain temps du fer nerveux à des vibrations fréquentes, il s'établit dans la masse un mouvement moléculaire qui détermine la cristallisation du métal. Il n'est pas rare de voir une barre de fer de très bonne qualité se transformer lentement, sous l'influence des vibrations, en fer cristallisé à grandes facettes ; elle devient alors cassante et perd une grande partie de sa ténacité.

Cette cristallisation s'observe fréquemment dans le fer qui entre dans les constructions des ponts suspendus ou dans les essieux de voitures ou de locomotives. Pour rendre au fer sa texture nerveuse et sa ténacité, il faut le marteler et le forger. La cristallisation du fer s'observe facilement dans les clous qui ont été exposés aux vibrations occasionnées par le passage fréquent des voitures ; ces clous sont devenus très cassants. On produit en quelques heures un changement semblable dans des barres de fer que l'on maintient à une température rouge dans un four à recuire, et qu'on laisse refroidir sans les marteler.

La densité du fer ordinaire est de 7,7 ; elle devient 7,9 par le martelage.

Le fer entre en fusion à une température que l'on évalue à 1500 degrés du thermomètre à air. Il possède une propriété dont les arts tirent un grand parti : il se ramollit à une température qui est bien au-dessous de

son point de fusion ; dans cet état , on peut lui donner toutes les formes qu'exige l'industrie. Il se soude à lui-même sans l'intermédiaire d'un autre métal , et la partie soudée est aussi solide que le reste de la barre dont on ne saurait plus la distinguer.

Le fer est éminemment magnétique ; il partage cette propriété avec le nickel ; quelques physiiciens pensent que le manganèse , qui a été considéré comme faiblement magnétique , n'agit sur l'aiguille aimantée que lorsqu'il contient des traces de fer.

Le fer pur , que l'on nomme *fer doux* , est attiré par l'aimant ; soutenu par l'action de cet aimant , il peut attirer lui-même un autre corps ; mais il perd immédiatement cette propriété lorsqu'il n'est plus en contact avec l'aimant.

Les fers carburés , tels que l'acier et la fonte , ne perdent pas leurs propriétés magnétiques , lorsque l'action de l'aimant a cessé. A la température d'un rouge blanc , le fer n'a plus d'action sur l'aiguille aimantée.

Le fer peut se conserver indéfiniment à la température ordinaire dans l'oxigène et l'air secs : chauffé à l'air , il absorbe l'oxigène et se recouvre d'une pellicule d'oxide très mince qui présente , à mesure qu'elle augmente , le phénomène des anneaux colorés ; les diverses couleurs apparaissent dans le même ordre et aux mêmes températures que pour l'acier. Au rouge , le fer s'oxide rapidement et donne naissance à de l'*oxide des battitures* , A la chaleur blanche , le fer brûle en lançant des étincelles. Si l'on introduit dans un flacon contenant de l'oxigène , du fer préalablement chauffé , il brûle dans ce gaz avec éclat. Lorsqu'on présente à la tuyère d'un soufflet un morceau de fer chauffé au feu de forge , il brûle avec la même intensité que dans l'oxigène. La combustion du fer est également très rapide , lorsqu'après avoir chauffé une tige de fer , on l'attache à un fil métallique et qu'on le fait tourner rapidement dans l'air. On doit donc , lorsqu'on travaille le fer , le préserver autant que possible de l'action oxidante de l'air. On le recouvre , dans ce but , d'une couche de sable fin qui forme avec l'oxide de fer un silicate fusible , et qui préserve le métal de l'action de l'oxigène.

Tout le monde sait qu'en frappant subitement un morceau de fer avec un corps dur , comme le silex , on en fait jaillir des étincelles , qui peuvent ensuite enflammer des substances organiques. Ce phénomène est dû à une combustion du fer ; en battant ainsi le briquet au-dessus d'une feuille de papier , on reconnaît que chaque fragment de métal porté à une température élevée par le choc , se transforme en peroxide de fer ou en oxide intermédiaire.

Le fer exposé à l'air humide se recouvre d'une couche d'oxide de fer hydraté , qui porte le nom de *rouille*. Dès qu'il s'est produit à la surface du fer une tache de rouille , le métal s'oxide avec rapidité , parce qu'il se forme un élément de pile , dont la rouille est le pôle négatif , et le fer

le pôle positif; l'eau est alors décomposée, et le fer s'oxide complètement. L'oxidation du fer est accélérée par la présence de l'acide carbonique qui se trouve dans l'air; la rouille contient ordinairement de l'ammoniaque. On préserve le fer de l'oxidation en le recouvrant d'une couche de substance grasse ou de vernis. On peut aussi empêcher le fer de s'oxider en le plongeant dans une eau qui contient des alcalis ou des sels alcalins en dissolution, tels que de la potasse, de la soude, de la chaux, des carbonates alcalins, du borax, etc. Le fer conserve son poli dans une eau qui contient 1/500 de son poids de carbonate de potasse ou de carbonate de soude.

Le fer recouvert de zinc est préservé de la rouille : on dit dans ce cas qu'il est *galvanisé*.

Lorsque le fer est porté au rouge, il décompose la vapeur d'eau, et donne naissance à des cristaux noirs et brillants d'oxide de fer magnétique : $3\text{Fe} + 4\text{HO} = \text{Fe}_3\text{O}^4 + \text{H}^4$. Cette réaction a été décrite à la préparation de l'hydrogène.

Quand on fait agir sur le fer de l'acide azotique étendu et froid, il arrive souvent que le métal entre en dissolution sans dégager d'hydrogène; ce gaz se combine avec l'azote de l'acide azotique, et forme de l'azotate d'ammoniaque, tandis que le bi-oxide d'azote produit par la désoxidation partielle de l'acide azotique se combine avec le sel de protoxide de fer.

Si l'acide azotique est moyennement concentré, il oxide le fer avec une grande énergie, dégage d'abondantes vapeurs rutilantes, et produit de l'azotate de sesqui-oxide de fer.

Le fer, mis en contact avec de l'acide azotique fumant et qui contient de l'acide azoteux en dissolution, n'est plus attaqué : on dit alors qu'il est devenu *passif*. M. Schœnbein, qui s'est occupé de cette question, admet deux états particuliers dans le fer, l'un *actif* dans lequel le métal est attaqué par les acides, l'autre *passif* dans lequel le fer est devenu inattaquable par les acides.

M. Poggendorff a pu faire un élément de pile avec le fer passif fonctionnant comme corps électro-négatif, et le fer actif fonctionnant comme corps électro-positif.

L'acide sulfurique agit de deux manières différentes sur le fer : lorsqu'il est concentré, et qu'on élève sa température, il forme du sulfate de fer et de l'acide sulfureux : $2\text{SO}^3, \text{HO} + \text{Fe} = 2\text{HO} + \text{FeO}, \text{SO}^3 + \text{SO}^2$; s'il est étendu, il détermine la décomposition de l'eau, et produit un dégagement d'hydrogène : $\text{SO}^3, \text{HO} + \text{Fe} = \text{FeO}, \text{SO}^3 + \text{H}$.

L'acide chlorhydrique, à l'état gazeux ou en dissolution, produit toujours avec le fer du protochlorure de fer : $\text{Fe} + \text{HCl} = \text{FeCl} + \text{H}$.

OXIDES DE FER.

Lè fer se combine avec l'oxigène dans les proportions suivantes.

Protoxide.	FeO ;
Oxide magnétique	Fe ³ O ⁴ = FeO, Fe ² O ³ ;
Sesqui-oxide ou peroxide. . .	Fe ² O ³ ;
Oxide des battitures	{ 4FeO, Fe ² O ³ ;
	{ 6FeO, Fe ² O ³ ;
Acide ferrique	FeO ³ .

M. Marchand admet en outre l'existence d'un sous-oxide de fer représenté par la formule Fe⁴O.

PROTOXIDE DE FER. FeO.

Le protoxide de fer est la base de tous les sels de fer au minimum. Il existe dans la nature en combinaison avec un grand nombre d'acides : uni au sesqui-oxide de fer, il constitue l'oxide de fer magnétique ; on ne le rencontre jamais à l'état isolé.

On n'a pas réussi jusqu'à présent à préparer le protoxide de fer anhydre : cet oxide se précipite à l'état d'hydrate lorsqu'on traite un sel de protoxide de fer par la potasse ou la soude ; il est dans ce cas d'un blanc légèrement verdâtre ; exposé à l'air, il absorbe rapidement l'oxigène, et passe d'abord à l'état d'hydrate d'oxide magnétique qui est coloré en vert et forme ensuite de l'hydrate de sesqui-oxide de fer dont la couleur est jaune ; il est soluble dans l'ammoniaque ; cette dissolution exposée à l'air, laisse déposer du peroxide de fer.

L'hydrate de protoxide de fer que l'on fait bouillir dans une liqueur alcaline devient noir, l'eau est décomposée et il se dégage de l'hydrogène ; le protoxide de fer passe alors en partie à l'état d'oxide magnétique. Une transformation semblable a lieu lorsqu'on dessèche de l'hydrate de protoxide de fer.

Le protoxide de fer est une base énergique qui sature souvent les propriétés des acides les plus forts.

Cet oxide prend naissance lorsque le fer se dissout à l'abri de l'air dans les acides sulfurique, chlorhydrique ; l'on reconnaît que pour un équivalent de fer représenté par 350, il se dégage un équivalent d'hydrogène 12,5 ou 2 volumes.

Le protoxide de fer est donc formé de 1 équivalent de métal = 350, et de 1 équivalent d'oxigène = 100. Quoiqu'il n'ait pas été isolé, on ne conserve aucun doute sur sa composition.

SESQUI-OXIDE OU PEROXIDE DE FER. Fe^2O^3 .

Le peroxide de fer est désigné souvent sous les noms de *Rouge d'Angleterre*, de *Safran de mars astringent*, de *Safran apéritif*.

Cet oxide se trouve en abondance dans la nature : on peut l'obtenir artificiellement par plusieurs méthodes ; sa couleur et quelques unes de ses autres propriétés varient avec son mode de préparation.

Le sulfate de protoxide de fer soumis à la calcination laisse pour résidu un oxide d'un beau rouge, qui porte le nom de *colcothar* : 2FeO , $\text{SO}^3 = \text{SO}^3 + \text{SO}^2 + \text{Fe}^2\text{O}^3$. Le colcothar est souvent employé en peinture à cause de sa belle couleur rouge.

Le sulfate de protoxide de fer calciné au rouge avec trois fois son poids de sel marin, donne un oxide de fer cristallisé en belles paillettes violettes semblables aux cristaux d'oxide de fer que l'on trouve dans les cratères des volcans.

L'azotate de peroxide de fer laisse par sa calcination un résidu d'oxide de fer qui est presque noir.

Sous ces différents états, le peroxide de fer présente toujours la même composition.

Le peroxide de fer n'est pas magnétique ; lorsqu'on le chauffe à la température d'un rouge blanc, il dégage de l'oxigène et se transforme en oxide magnétique : on comprend alors qu'il ne se forme jamais de peroxide de fer, lorsqu'on brûle le fer dans l'oxigène ; puisqu'à la température produite par cette combustion, l'oxide magnétique est le seul oxide de fer qui puisse exister.

Le peroxide de fer calciné au rouge ne se dissout plus que très lentement dans les acides ; pendant cette calcination il dégage de la lumière et éprouve un changement moléculaire ; d'après M. Regnault, la chaleur spécifique de l'oxide de fer calciné est moindre que celle de l'oxide avant la calcination.

Le peroxide de fer est réductible par l'hydrogène à une température peu élevée et donne du fer pur.

D'après les principes posés par M. Gay-Lussac et qui ont été développés à l'article *Généralités sur les oxides*, le sesqui-oxide de fer doit avoir moins d'affinité pour les acides que le protoxide de fer : aussi reconnaît-on qu'il ne sature pas les acides énergiques et qu'il peut être déplacé de ses combinaisons salines par l'hydrate de protoxide de fer.

On obtient le peroxide de fer hydraté, soit en exposant à l'air de la tournure de fer humide, ou bien en précipitant par un alcali un sel de sesqui-oxide de fer. Dans ce dernier cas, l'hydrate retient toujours une certaine quantité d'alcali. Cet hydrate est jaune ; il a pour formule $(\text{Fe}^2\text{O}^3)_2, 3\text{HO}$. On trouve dans la nature un hydrate de sesqui-oxide de fer qui a pour composition $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{HO}$.

L'oxide de fer soumis à la calcination devient excessivement dur : celui que l'on trouve dans la nature présente souvent une grande dureté; après l'avoir poli on l'emploie sous le nom d'*Hématite* pour brunir l'or ou l'argent. Le colcothar sert aussi à polir les glaces et plusieurs métaux.

Le peroxide de fer se dissout dans les flux tels que le verre, le borax, et forme, suivant sa proportion, des verres à peine colorés ou qui présentent une teinte jaune ou rouge.

Le protoxide de fer et l'oxide magnétique donnent au contraire aux flux une couleur verte très foncée. On conçoit donc que pour décolorer le verre, on transforme le protoxide de fer et l'oxide magnétique en sesqui-oxide de fer qui colore beaucoup moins; cette oxidation se fait au moyen du peroxide de manganèse.

Le sesqui-oxide de fer paraît se comporter comme un acide en présence des bases énergiques, comme la potasse et la soude. Il peut sous l'influence de la chaleur chasser l'acide carbonique des carbonates alcalins. D'après M. Mitscherlich, on obtient facilement des combinaisons de sesqui-oxide de fer avec la potasse ou la soude, en calcinant au contact de l'air des oxalates doubles formés par la combinaison de l'oxalate de peroxide de fer avec les oxalates de potasse ou de soude; il se forme un composé de potasse et de sesqui-oxide de fer d'un jaune verdâtre, qui se décompose par l'eau et donne de l'oxide de fer. On peut également produire une combinaison de sesqui-oxide de fer et de potasse en chauffant au rouge un mélange de 1 partie de fer et 2 parties de nitre (Fremy).

On détermine facilement la composition du peroxide de fer en dissolvant dans de l'acide azotique un poids connu de fer pur. L'azotate de fer ainsi produit est calciné et laisse un résidu de peroxide de fer : l'augmentation de poids que le fer a éprouvée en passant à l'état de sesqui-oxide indique la quantité d'oxigène contenue dans cet oxide. On trouve que le peroxide de fer est formé de : 2 équivalents de fer = 700, et 3 équivalents d'oxigène = 300. Sa formule est Fe^2O^3 . On arrive au même résultat par une expérience en quelque sorte inverse, qui consiste à réduire le sesqui-oxide de fer par l'hydrogène, et à déterminer la quantité d'eau qui se produit et le poids du résidu qui est du fer pur (1).

OXIDE DE FER MAGNÉTIQUE. Fe^3O^4 .

On peut obtenir cet oxide en faisant passer de la vapeur d'eau sur du fer chauffé au rouge, ou, d'après MM. Liebig et Wœhler, en chauffant dans un creuset un mélange de protochlorure de fer et de carbonate de soude.

(1) Comme le peroxide de fer constitue le principal minerai de fer, tout ce qui est relatif à son état naturel sera examiné à l'article *Minerais de fer*.

Le protoxide de fer hydraté soumis à l'action de l'eau bouillante, dégage de l'hydrogène, et se transforme aussi en oxide magnétique.

On prépare l'hydrate d'oxide magnétique en précipitant par l'ammoniaque un mélange à équivalents égaux de sulfates de protoxide et de sesqui-oxide de fer. Mais alors il est indispensable de verser les sels de fer dans l'ammoniaque; car en faisant l'inverse, comme il existe une différence entre l'affinité du protoxide et celle du peroxide de fer pour les acides, le sel de fer au maximum se décomposerait complètement, avant que le sel au minimum éprouvât de décomposition; on aurait alors un mélange et non une combinaison des deux oxides.

L'hydrate d'oxide magnétique est d'un vert très foncé; par la dessiccation, il se réduit en une poudre noire; à l'état hydraté, il est magnétique comme à l'état anhydre; cette observation intéressante est due à M. Abich.

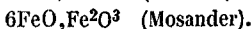
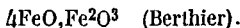
L'oxide magnétique est généralement considéré comme une combinaison de protoxide et de sesqui-oxide de fer, il correspond à l'oxide rouge de manganèse, Mn^2O^3, MnO . On connaît du reste plusieurs oxides doubles correspondant à l'oxide magnétique, et qui sont formés par la combinaison d'un protoxide et d'un sesqui-oxide.

État naturel.

L'*aimant naturel*, ou oxide de fer magnétique, constitue des dépôts plus ou moins considérables dans les terrains de cristallisation, et ne se présente pas dans les terrains de sédiment. Il est ordinairement en amas qui forment des montagnes entières, comme à Taberg, en Suède. Son aspect est métallique; il est très magnétique et souvent même magnétopolaire; on le trouve cristallisé en octaèdres réguliers. Sa densité est 5,09.

Ce corps constitue un excellent minerai de fer, qui fait la principale richesse de la Suède et de la Norwége; le fer qu'il produit est presque toujours pur.

OXIDE DE FER DES BATTITURES.



Lorsqu'on frappe avec un marteau un morceau de fer que l'on a fait rougir pendant un certain temps, on en détache un oxide noir qui porte le nom de *Battitures de fer*; cet oxide est, comme l'oxide magnétique, formé par la combinaison du sesqui-oxide de fer avec le protoxide. En analysant l'oxide des battitures préparé dans des circonstances différentes, MM. Berthier et Mosander sont arrivés à des résultats différents: M. Berthier a trouvé dans l'oxide des battitures 4 équivalents de protoxide de fer contre 1 équivalent de sesqui-oxide; d'après M. Mosander, l'oxide des battitures contiendrait 6 équivalents de protoxide pour 1 équivalent de sesqui-oxide. Il est probable que la composition de cet

oxide double varie avec le temps de l'oxidation et la place même où on le prend ; la partie qui est en contact avec le fer doit être moins oxigénée que celle qui se trouve à la surface.

ACIDE FERRIQUE. FeO^3 . FERRATES. MO,FeO^3 .

On a cru pendant longtemps que le fer en se combinant avec l'oxigène ne pouvait former que des oxides basiques ; mais on a découvert récemment une combinaison de fer et d'oxigène plus oxigénée que le sesqui-oxide, et qui a été nommé acide ferrique (1).

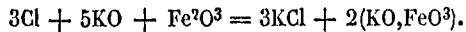
L'acide ferrique n'est pas connu à l'état de liberté, il n'existe qu'en combinaison avec les bases et forme des sels qui sont représentés d'une manière générale par la formule MO,FeO^3 .

Lorsqu'on cherche à isoler l'acide ferrique en traitant un ferrate par un acide, on le transforme en oxigène et en sesqui-oxide de fer : $2\text{FeO}^3 = \text{Fe}_2\text{O}^3 + \text{O}^3$.

C'est en déterminant la proportion du sesqui-oxide de fer qui se dépose, et la quantité d'oxigène qui se dégage lorsqu'on traite un ferrate par un acide, que l'on a pu fixer la composition de l'acide ferrique.

Le ferrate de potasse se prépare par voie sèche ou par voie humide :

- 1° En chauffant au rouge blanc du fer avec du nitre ;
- 2° En calcinant du fer avec du peroxide de potassium ;
- 3° En faisant passer un courant de chlore dans une dissolution très concentrée de potasse qui tient du peroxide de fer hydraté en suspension :



Pour préparer le ferrate de potasse par cette dernière méthode, on introduit de l'hydrate de peroxide de fer dans un flacon qui contient une dissolution concentrée de potasse, et l'on y fait passer un courant de chlore : il faut avoir le soin de maintenir dans la liqueur un grand excès d'alcali, et d'y ajouter à plusieurs reprises des fragments de potasse. Il arrive un moment où le peroxide de fer est transformé en ferrate, qui est insoluble dans un excès de potasse, et qui se précipite sous la forme d'une poudre noire, que l'on dessèche sur de la porcelaine dégourdie : l'opération n'est terminée que lorsqu'on s'est assuré que le précipité ne contient plus de peroxide de fer, et qu'il se dissout entièrement dans l'eau en la colorant en rose.

Le ferrate de potasse est très soluble dans l'eau ; sa dissolution est d'un très beau rouge. Un excès d'alcali le précipite, sans l'altérer, sous la forme de flocons noirs.

Ce sel est d'une grande instabilité ; il est décomposé en potasse, en sesqui-oxide de fer et en oxigène, par une simple évaporation dans le

(1) Fremy, *Recherches sur les acides métalliques*.

vide, par une légère chaleur, sous l'influence des matières organiques, par la présence des corps divisés, ou l'action des acides même les plus faibles.

Les alcalis et les hypochlorites donnent de la fixité au ferrate de potasse.

Le ferrate de soude est soluble dans l'eau, et présente de l'analogie avec le ferrate de potasse.

On ne connaît pas de combinaison d'acide ferrique et d'ammoniaque; les ferrates solubles sont décomposés par l'ammoniaque; il se dégage de l'azote, et l'hydrogène de l'ammoniaque transforme l'acide ferrique en sesqui-oxide de fer : $2\text{KO}, \text{FeO}^3 + \text{AzH}^3 = \text{Az} + \text{Fe}^2\text{O}^3 + 2\text{KO} + 3\text{HO}$.

On peut obtenir par double décomposition des ferrates de barite, de strontiane, de chaux, etc. Ces sels sont insolubles et colorés en rouge vif.

Les propriétés de l'acide ferrique et des ferrates présentent donc les plus grands rapports avec celles de l'acide manganique et des manganates, et la découverte de l'acide ferrique vient établir une analogie de plus entre le fer et le manganèse.

AZOTURE DE FER.

Le fer, chauffé au rouge sombre dans un tube de porcelaine et soumis pendant plusieurs heures à l'action d'un courant de gaz ammoniac, devient blanc, cassant, peu altérable à l'air. Il éprouve alors une augmentation de poids qui peut s'élever, d'après M. Despretz, jusqu'aux douze centièmes de son propre poids. On admet généralement qu'il se forme dans cette réaction un azoture de fer; mais la composition de ce corps n'a pas encore été déterminée; quelques chimistes supposent même que ce composé renfermerait de l'hydrogène.

L'azoture de fer se dissout dans les acides faibles, en produisant des sels ammoniacaux et un dégagement d'hydrogène et d'azote. Une température blanche le décompose et en sépare de l'azote.

L'azoture de fer prend encore naissance lorsqu'on soumet l'oxide de fer à l'action du gaz ammoniac. Ce corps se forme également, mais en faible proportion, quand on fait passer sur le fer chauffé au rouge un courant d'azote.

CARBURES DE FER.

Le seul carbure de fer à proportions définies que l'on connaisse, est celui qui se forme lorsqu'on calcine le cyanoferrure de potassium : ce sel dégage de l'azote et donne comme produit fixe un mélange de carbure de fer C^2Fe , et de cyanure de potassium : $\text{K}^2\text{Cy}^3\text{Fe} = 2\text{KC}y + \text{C}^2\text{Fe} + \text{Az}$.

En traitant par l'eau le produit de la calcination, le cyanure se dissout et le carbure de fer reste sous la forme d'une poudre noire. Ce corps est considéré par quelques chimistes comme un simple mélange de charbon et de fer; il est insoluble dans l'eau, s'enflamme à l'air avec une grande facilité, et se transforme alors en peroxide de fer et en acide carbonique: $2(C^2Fe) + O^7 = 2(CO^2) + Fe^2O^3$.

Nous ne ferons que signaler ici les carbures de fer qui portent les noms de *fontes et d'aciers*; leurs propriétés seront examinées avec détail en traitant de la métallurgie du fer.

SELS DE FER.

CARACTÈRES DES SELS DE PROTOXIDE DE FER.

Avant de donner les caractères des sels de fer au minimum, nous dirons comment on peut obtenir ces sels dans un état de pureté absolue.

Le meilleur procédé de préparation d'un sel de fer au minimum pur, consiste à introduire du fil de fer dans un flacon portant un bouchon percé, dans lequel s'engage un tube de verre effilé; on verse dans le flacon de l'acide sulfurique étendu, en ayant le soin de laisser le fer en excès; il se forme alors du sulfate de protoxide de fer et de l'hydrogène: $Fe + SO^3,HO = FeO,SO^3 + H$. Il faut remplir presque entièrement le flacon d'eau acidulée, et, lorsqu'on emploie la dissolution du sel de fer, avoir le soin de la remplacer par de l'eau distillée et bouillie; sans ces précautions, le sel absorberait l'oxygène et serait mélangé à du sulfate de peroxide de fer qui compliquerait les réactions. Du reste, lorsque le sulfate de protoxide de fer s'est peroxidé, on le ramène facilement au minimum en faisant passer dans la dissolution un excès d'hydrogène sulfuré, et en portant ensuite la liqueur à l'ébullition.

Les sels de protoxide de fer ont une saveur astringente et métallique. Lorsqu'ils sont hydratés, leur couleur est en général verdâtre; mais ils deviennent presque blancs quand on les déshydrate.

Ils ont une grande tendance à s'oxyder à l'air, et laissent déposer un précipité ocreux de sel de peroxide de fer basique. Ils se comportent de la manière suivante avec les différents réactifs.

Potasse. — Précipité blanc-verdâtre, insoluble dans un excès de réactif, se transformant à l'air, d'abord en hydrate vert d'oxide magnétique, et ensuite en hydrate de sesqui-oxide de fer qui est jaune.

Soude. — Même réaction.

Ammoniaque. — Précipité verdâtre, soluble dans un excès d'ammoniaque. La liqueur exposée à l'air se trouble, et laisse déposer un précipité jaune. La présence du chlorhydrate d'ammoniaque empêche la liqueur d'être précipitée.

Carbonates alcalins, phosphates alcalins. — Précipité blanc verdissant à l'air.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc, devenant bleu à l'air à la longue, et immédiatement sous l'influence du chlore.

Cyanoferride de potassium. — Précipité bleu.

Tannin. — Il ne se forme pas d'abord de précipité; la liqueur exposée à l'air devient d'un bleu noirâtre.

Chlorure d'or. — Précipité d'or métallique.

Acide azotique. — Coloration brune, surtout en chauffant; le sel se transforme en sel au maximum.

Acide sulfhydrique. — Pas de précipité; si l'acide est énergique, en présence des acétates, il se forme un précipité noir de sulfure de fer.

Permanganate de potasse. — La dissolution de ce sel se décolore instantanément et le sel de protoxide de fer se transforme en sel de fer au maximum.

Sulphhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir de sulfure de fer, insoluble dans un excès de réactif.

Acide oxalique. — Précipité jaune ne se formant qu'à la longue, et soluble dans l'acide chlorhydrique.

CARACTÈRES DES SELS DE SESQUI-OXIDE DE FER.

Les sels de sesqui-oxide de fer neutres sont d'une couleur jaune, qui devient plus foncée quand la proportion de base augmente. Leur dissolution rougit toujours la teinture de tournesol.

Potasse. — Précipité brun d'hydrate de sesqui-oxide de fer, insoluble dans un excès de réactif.

Soude, ammoniaque. — Même réaction.

Carbonates alcalins neutres, bicarbonates. — Précipité d'hydrate de sesqui-oxide, accompagné d'un dégagement d'acide carbonique.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité de bleu de Prusse.

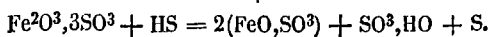
Cyanoferride de potassium. — Pas de précipité, légère coloration en brun verdâtre.

Sulfocyanure de potassium. — Coloration d'un rouge intense.

Tannin. — Précipité noir-bleu (encre).

Sulphhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir. Si la quantité de sel de fer est très faible et le sulphhydrate en excès, la liqueur se colore d'abord en vert, et laisse déposer le sulfure de fer au bout de quelque temps.

Acide sulfhydrique. — Précipité blanc laiteux de soufre; le sel est ramené au minimum, et la liqueur devient acide :



Acide oxalique. — Pas de précipité; la liqueur se colore en rouge.

La présence des matières organiques, telles que l'albumine, l'acide tartrique, empêche souvent la précipitation des sels de fer par les différents réactifs et même par le sulfhydrate d'ammoniaque; pour reconnaître alors le fer, on détruit les matières organiques par une calcination au contact de l'air, et on redissout le résidu qui consiste en oxide de fer, dans l'acide chlorhydrique.

Dosage du fer.

Le fer se dose toujours dans les analyses à l'état de sesqui-oxide; on le précipite de ses dissolutions par l'ammoniaque. Le peroxide de fer peut être aussi précipité complètement par la potasse, mais il retient alors une certaine quantité d'alcali: quand on s'est servi de potasse pour isoler le peroxide de fer, il est indispensable de faire redissoudre cet oxide dans l'acide chlorhydrique, et de le précipiter de nouveau par l'ammoniaque.

On précipite souvent le fer à l'état de sulfure pour le séparer des autres corps: on jette alors le précipité sur un filtre, on le lave avec de l'eau qui contient du sulfhydrate d'ammoniaque, afin d'éviter la sulfatation du sulfure, on redissout le sulfure dans de l'eau régale, et l'on précipite le peroxide de fer par l'ammoniaque.

Le fer est quelquefois précipité de sa dissolution par le succinate d'ammoniaque à l'état de succinate de fer: ce sel calciné, au contact de l'air, dans un creuset de platine, laisse un résidu de peroxide de fer.

PROTOCHLORURE DE FER. FeCl.

Ce corps est volatil, légèrement jaunâtre, très soluble dans l'eau, également soluble dans l'alcool. Il est réduit par l'hydrogène sous l'influence de la chaleur, et forme de l'acide chlorhydrique et du fer pur cristallisé; M. Péligot a préparé ainsi du fer chimiquement pur. Le protochlorure de fer absorbe le gaz ammoniac, et produit une combinaison blanche et pulvérulente, qui abandonne l'ammoniaque quand on la chauffe.

Le protochlorure de fer s'obtient par voie humide, en dissolvant le fer dans l'acide chlorhydrique. La liqueur légèrement acide, soumise à l'évaporation, laisse déposer des cristaux verdâtres qui dérivent d'un prisme rhomboïdal oblique, et contiennent 4 équivalents d'eau (FeCl, 4HO).

Le protochlorure anhydre se prépare en faisant passer de l'acide chlorhydrique sur du fer porté au rouge; ce corps se volatilise sous la forme de petites paillettes blanches cubiques.

Le protochlorure de fer se combine au chlorure de potassium et au chlorhydrate d'ammoniaque.

SESQUICHLORURE DE FER. Fe^2Cl^3 .

Ce corps correspond au sesqui-oxide de fer ; il est volatil ; se dissout très facilement dans l'eau, l'alcool et l'éther ; quand la dissolution de perchlorure de fer dans l'éther est exposée à la radiation solaire, elle se décolore et laisse précipiter du protochlorure de fer.

Le sesquichlorure de fer obtenu par la voie sèche se présente en belles lames violacées, qui attirent rapidement l'humidité de l'air ; sa dissolution est brune.

Lorsqu'on fait passer dans un tube de porcelaine chauffé au rouge du sesqui-chlorure de fer et de la vapeur d'eau, ces deux corps se décomposent réciproquement, et forment de l'acide chlorhydrique et du peroxide de fer : cet oxide se dépose en paillettes miroitantes, qui ressemblent au fer spéculaire ou sesqui-oxide de fer cristallisé, que l'on trouve dans les volcans. M. Gay-Lussac pense que l'oxide de fer cristallisé des volcans a dû se former par une réaction semblable : $\text{Fe}^2\text{Cl}^3 + 3\text{HO} = 3(\text{HCl}) + \text{Fe}^2\text{O}^3$.

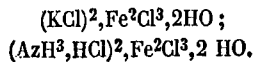
On prépare le sesqui-chlorure de fer par voie sèche en faisant passer du chlore sec et en excès sur du fer porté au rouge.

L'expérience se fait ordinairement dans un tube de porcelaine ; lorsque le chlore ne se dégage pas avec rapidité, on obtient un mélange de protochlorure et de sesqui-chlorure de fer.

On produit le sesqui-chlorure par voie humide, en dissolvant le sesqui-oxide de fer dans l'acide chlorhydrique, ou bien en faisant bouillir du protochlorure de fer avec de l'acide azotique ; il se forme par l'évaporation des lames rhomboédriques d'un beau jaune, qui contiennent 6 équivalents d'eau, selon M. Wittstein. La dissolution du sesqui-chlorure de fer, abandonnée à elle-même, laisse déposer sous la forme d'une poudre brune un oxi-chlorure qui a pour formule $\text{Fe}^2\text{Cl}^3, (\text{Fe}^2\text{O}^3)^6, 9\text{HO}$.

On forme encore un oxi-chlorure de fer, $\text{Fe}^2\text{Cl}^3, (\text{Fe}^2\text{O}^3)^3, \text{HO}$, en calcinant légèrement le sesqui-chlorure de fer hydraté.

Le sesqui-chlorure de fer se combine avec le chlorure de potassium et le chlorhydrate d'ammoniaque, et forme de beaux cristaux colorés en rouge, qui, d'après M. Fritzsche, ont pour formule :



BROMURES DE FER.

Il existe deux bromures de fer correspondant aux chlorures de fer, et qui ont pour formules : $\text{FeBr} - \text{Fe}^2\text{Br}^3$.

On obtient ces deux corps dans les mêmes circonstances que les chlorures, en remplaçant le chlore par le brome.

IODURES DE FER. $\text{FeI} - \text{Fe}^2\text{I}^3$.

Le proto-iodure de fer correspond au protochlorure ; on l'obtient en chauffant un mélange de limaille de fer, d'eau et d'iode.

Ce corps est soluble dans l'eau qui le laisse déposer, par l'évaporation, en cristaux verdâtres contenant quatre équivalents d'eau. Il est employé en pharmacie : traité par un carbonate alcalin, il donne des iodures alcalins et peut servir à la préparation de ces composés.

Le sesqui-iodure de fer est soluble dans l'eau ; sa dissolution est brune. On le prépare en dissolvant de l'hydrate de sesqui-oxide de fer dans l'acide iodhydrique ou en traitant le fer divisé par un excès d'iode.

FLUORURES DE FER.

Il existe un protofluorure de fer FeFl . Ce corps est peu soluble dans l'eau et s'obtient en dissolvant le fer dans l'acide fluorhydrique.

Le sesqui-fluorure de fer Fe^2Fl^3 se prépare en dissolvant du sesqui-oxide de fer dans l'acide fluorhydrique ; il est cristallin, jaunâtre, et se dissout lentement dans l'eau.

CYANURES DE FER.

Les cyanures de fer correspondent aux oxides de fer ; ils sont représentés par les formules suivantes :

Protocyanure CyFe . — Sesquicyanure Fe^2Cy^3 . — Cyanure magnétique $\text{Fe}^3\text{Cy}^4 = \text{FeCy}, \text{Fe}^2\text{Cy}^3$.

PROTOCYANURE DE FER. FeCy .

Le protocyanure de fer est jaune, insoluble dans l'eau, s'altère très rapidement, et bleuit à l'air. On l'obtient en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans de l'eau qui tient en suspension du bleu de Prusse récemment précipité, ou bien, d'après quelques chimistes, en précipitant à l'abri de l'air un sel de fer au minimum par du cyanoferrure de potassium. Le protocyanure de fer se produit encore en soumettant à une calcination modérée le cyanhydrate d'ammoniaque, le bleu de Prusse, ou bien le cyanure de fer magnétique ; mais alors il n'est jamais pur.

SESQUICYANURE DE FER. Fe^2Cy^3 .

Le sesquicyanure de fer est d'un brun jaunâtre, soluble dans l'eau. M. Posselt paraît avoir obtenu du sesquicyanure de fer sous une modification particulière ; il est alors verdâtre et insoluble dans l'eau.

Les propriétés de ce corps sont à peine connues.

CYANURE DE FER MAGNÉTIQUE. $\text{FeCy}, \text{Fe}^2\text{Cy}^3, 3\text{HO}$.

Ce cyanure correspond à l'oxide de fer magnétique ($\text{FeO}, \text{Fe}^2\text{O}^3$) ; il se prépare en faisant passer du chlore en excès dans du cyanoferrure ou dans du cyanoferride de potassium. La liqueur, portée à l'ébullition, laisse dégager du chlore et des composés prussiques qui n'ont pas été examinés, et laisse précipiter une poudre d'un vert sale qu'on lave avec de l'acide chlorhydrique bouillant, pour lui enlever du bleu de Prusse et de l'oxide de fer qu'elle contient. Un dernier lavage à l'eau pure, et une dessiccation dans le vide, laissent le cyanure magnétique à l'état de pureté.

Ce corps se présente sous l'aspect d'une poudre verte, sans odeur ni saveur sensibles, insoluble dans l'eau ; les alcalis le transforment facilement en oxide de fer intermédiaire, et en un mélange de cyanoferrure et de cyanoferride de potassium.

A une température de 180° , le cyanure magnétique laisse dégager du cyanogène mêlé d'une petite quantité d'acide cyanhydrique et de vapeur d'eau, et donne un résidu de *bleu de Prusse*.

Sous l'influence de la lumière, il bleuit en perdant du cyanogène.

La cendre du cyanure de fer magnétique n'est pas alcaline. Si on l'expose à l'air, lorsqu'elle est à peine chaude, elle s'y enflamme avec la même vivacité que le fer pyrophorique (Pelouze).

COMBINAISONS DES CYANURES DE FER AVEC LES AUTRES CYANURES.

Les cyanures alcalins se combinent facilement avec la plupart des autres cyanures, pour former une série nombreuse de cyanures doubles que l'on peut comparer aux sulfures doubles (sulfosels), aux chlorures doubles (chlorosels), etc. Le cyanure de potassium dissout les cyanures de platine, de palladium, d'or, d'argent, de nickel, de zinc, de cuivre, et forme des composés souvent cristallisables dans lesquels les propriétés générales des métaux qui constituent ces cyanures peuvent être constatées facilement : ainsi les propriétés du cyanure double de potassium et d'argent participent à la fois de celles du cyanure de potassium et de celles du cyanure d'argent ; ce composé est alcalin, décomposable par les acides faibles, vénéneux, comme le cyanure de potassium, et précipitable par l'acide chlorhydrique et les chlorures, comme tous les sels d'argent solubles.

Les deux cyanures de fer FeCy et Fe^2Cy^3 , en se combinant aux autres cyanures, forment des corps particuliers dans lesquels les propriétés caractéristiques des cyanures et des sels de fer se trouvent complètement masquées. On a été conduit alors à considérer ces combinaisons comme sortant de la classe des cyanures doubles, dont ils ne présentent plus

les caractères. Les corps qui sont formés par la combinaison du proto-cyanure de fer avec les autres cyanures sont appelés *cyanoferrures* : traités par les acides en présence de l'eau, ils donnent un acide qui a reçu le nom d'acide *hydroferrocyanique*.

Les composés qui résultent de l'union du sesquicyanure de fer avec les autres cyanures sont nommés *cyanoferrides* : lorsqu'on les décompose par un acide hydraté, ils produisent un acide que l'on appelle acide *hydroferricyanique*.

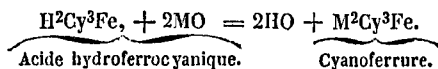
Nous examinerons successivement ces différents composés.

ACIDE HYDROFERROCYANIQUE. H^2Cy^3Fe .

Cet acide a été découvert par Porrett et étudié par M. Robiquet qui l'a obtenu le premier, sous la forme de cristaux incolores.

L'acide hydroferrocyanique est solide et cristallisable ; sa saveur est franchement acide et ne rappelle pas celle de l'acide cyanhydrique. Il décompose les carbonates en produisant une vive effervescence. L'eau et l'alcool le dissolvent en quantité considérable ; il est précipité de ces dissolutions par l'éther, et cette propriété permet de l'isoler facilement. Il se conserve sans altération à l'abri de l'air et de l'humidité et supporte une température de 100° , sans se décomposer, mais il s'altère au contact de l'air et laisse un résidu de bleu de Prusse. Une ébullition prolongée dans l'eau en sépare de l'acide cyanhydrique et du cyanure de fer.

L'acide hydroferrocyanique, versé dans les dissolutions métalliques, reproduit aussitôt des cyanoferrures, et se distingue ainsi facilement des autres acides. On doit le regarder comme un acide bi-basique, car lorsqu'il réagit sur les oxides, il échange 2 équivalents d'hydrogène contre 2 équivalents de métal. L'action de l'acide hydroferrocyanique sur un oxide métallique est représentée par la formule suivante :



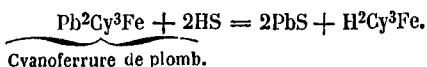
Quelques chimistes considèrent l'acide hydroferrocyanique comme une combinaison de proto-cyanure de fer et d'acide cyanhydrique ; en effet : $H^2Cy^3Fe = FeCy + 2HCy$.

Mais on s'accorde généralement à représenter, comme l'a proposé le premier M. Gay-Lussac, l'acide hydroferrocyanique comme formé par la combinaison de deux équivalents d'hydrogène avec un radical hypothétique, Cy^3Fe , appelé indifféremment *Cyanoferrure* ou *ferrocyanogène* ; c'est ce radical qui, en se combinant avec deux équivalents d'hydrogène, forme l'acide hydroferrocyanique, et avec deux équivalents de métaux constitue les cyanoferrures. Dans cette hypothèse, on comprend que les cyanoferrures ne présentent plus les propriétés générales des cyanures

et des sels de fer, puisqu'ils contiennent un radical particulier dans lequel les éléments du cyanogène ont formé avec le fer un groupement complexe, un radical composé.

Préparation.

On peut obtenir une dissolution d'acide hydroferrocyanique en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans de l'eau qui tient en suspension du cyanoferrure de plomb.



M. Posselt a indiqué, pour préparer l'acide hydroferrocyanique, la méthode suivante dont l'exécution est très facile.

On fait bouillir séparément et on laisse refroidir à l'abri du contact de l'air, de l'acide chlorhydrique et une dissolution de cyanoferrure de potassium. On mêle ensemble les liqueurs froides et privées d'air, puis on y ajoute quelques gouttes d'éther. L'acide hydroferrocyanique, qui n'est pas soluble dans le liquide étheré, se précipite presque aussitôt en petits cristaux blancs, ou en une masse épaisse si les dissolutions sont concentrées. Ces cristaux sont jetés sur un filtre, comprimés et dissous dans une très petite quantité d'alcool auquel on ajoute assez d'acide sulfurique pour précipiter le sel de potasse qui aurait pu échapper à la réaction. La dissolution est mêlée de nouveau avec de l'éther qui en précipite l'acide hydroferrocyanique : il ne reste plus qu'à laver le précipité avec de l'alcool mêlé d'éther, et à le dessécher dans le vide à côté d'un vase rempli d'acide sulfurique.

On obtient aussi l'acide hydroferrocyanique en belles paillettes blanches et nacrées, en décomposant le cyanoferrure de potassium par l'acide sulfurique, et en agitant la dissolution avec son volume d'alcool concentré, qui dissout l'acide hydroferrocyanique, et laisse un résidu de sulfate de potasse. La dissolution alcoolique, mêlée avec un peu d'éther, laisse bientôt déposer de beaux cristaux incolores d'acide hydroferrocyanique.

GÉNÉRALITÉS SUR LES CYANOFERRURES. $\text{M}^2\text{Cy}^3\text{Fe}$.

Les cyanoferrures alcalins et terreux sont tous solubles dans l'eau, et d'une couleur jaune plus ou moins foncée. Ils n'exercent aucune action sur le tournesol. Ils sont sans odeur, et n'agissent pas sensiblement sur l'économie animale; ils diffèrent donc sous ce rapport des cyanures simples. Les cyanoferrures de potassium et de sodium, par exemple, peuvent être administrés à la dose de 30 à 40 grammes et agissent seulement comme purgatifs.

Les cyanoferrures ne sont décomposés par les acides qu'avec len-

teur. On peut les faire bouillir avec l'eau sans les décomposer. L'air ne les altère pas. Lorsqu'on soumet un cyanoferrure alcalin à l'action d'une chaleur rouge, le cyanure de fer qu'il contient est seul détruit, tandis que le cyanure alcalin résiste, et peut souvent être obtenu pur en traitant la masse calcinée par l'eau.

La présence du fer ne peut être démontrée dans les cyanoferrures que par les réactifs qui les décomposent complètement.

Les cyanoferrures solubles peuvent se combiner avec d'autres cyanoferrures : c'est ainsi que lorsqu'on verse dans une dissolution concentrée d'un sel de chaux, de barite, de strontiane, de magnésie, d'ammoniaque, une dissolution de cyanoferrure de potassium, on obtient un précipité blanc, cristallin, peu soluble, formé par la combinaison d'équivalents égaux des cyanoferrures de calcium, de barium, etc., et de cyanoferrure de potassium. Cette réaction est utile à connaître dans les analyses, car elle pourrait faire confondre les sels terreux avec certains sels des quatre dernières sections. Aussi pour éviter la production des cyanoferrures doubles, a-t-on le soin d'étendre les dissolutions salines d'une grande quantité d'eau, lorsqu'on cherche à apprécier au moyen du cyanoferrure de potassium la nature du métal que ces dissolutions contiennent.

Le cyanoferrure de potassium s'unit aussi au chlorure de potassium. On trouve quelquefois des cristaux de ce sel double, dans les usines où l'on fabrique le cyanoferrure de potassium. Il est probable que les autres cyanoferrures peuvent également s'unir aux chlorures.

L'hydroferrocyanate d'ammoniaque se combine avec le chlorhydrate d'ammoniaque, et produit de grands cristaux jaunes, inaltérables à l'air, formés d'équivalents égaux de ces deux sels.

Parmi les cyanoferrures métalliques, ceux des quatre dernières sections sont en général insolubles; ils sont décomposés par la chaleur, dégagent de l'azote et laissent des carbures métalliques ou des mélanges en proportions définies de carbone et de métaux.

CYANOFERRURE DE POTASSIUM. $K^2Cy^3Fe, 3HO$.

Ce composé est connu dans le commerce sous les noms de *prussiate de potasse*, *prussiate ferruré de potasse*.

Ce sel cristallise avec une grande facilité en prismes à quatre pans raccourcis, d'une couleur jaune-citron, ou en tables dont la forme primitive est l'octaèdre. Sa saveur d'abord sucrée devient bientôt amère et salée. Il est inaltérable à l'air; l'eau froide en dissout le quart de son poids et l'eau bouillante peut en prendre jusqu'à la moitié de son poids : il est insoluble dans l'alcool, qui le précipite de sa dissolution aqueuse.

Lorsqu'on l'expose à l'action d'une température qui ne dépasse pas

200°, il se déshydrate complètement et perd 12,82 pour cent d'eau ; cette perte correspond exactement à 3 équivalents d'eau. La formule du cyanoferrure cristallisé est donc $K^2Cy^3Fe, 3HO$. En supposant que l'hydrogène de cette eau est combiné au cyanogène, et que l'oxygène est uni au potassium et au fer, le cyanoferrure de potassium pourrait être considéré comme un hydroferrocyanate anhydre de potasse et de fer : $(KO, HCy)^2, (FeO, HCy)$.

Si, au lieu de chauffer le cyanoferrure de potassium entre 100 et 200°, on le porte au rouge, on le décompose en cyanure de potassium, en carbure de fer et en azote. Certains corps oxydants, tels que le chlore et l'acide azotique, le changent en cyanoferride de potassium.

L'oxygène, l'air, le bi-oxyde de manganèse, etc., transforment, au rouge sombre, le cyanure de potassium contenu dans le cyanoferrure, en cyanate de potasse. (V. *Urée*.)

Lorsqu'on fait chauffer le cyanoferrure de potassium avec un excès d'acide sulfurique étendu d'eau, il se produit de l'acide cyanhydrique qui distille ; la liqueur retient du sulfate de potasse et il se précipite un composé particulier qui a pour formule $(KCy), (FeCy)^2$.

L'acide sulfurique concentré décompose à chaud le cyanoferrure de potassium, produit un dégagement d'oxyde de carbone qui est pur, et un résidu formé de sulfates de potasse, de fer et d'ammoniaque. D'après M. Fownes, cette réaction permettrait de préparer l'oxyde de carbone avec facilité. L'acide sulfurique concentré et froid paraît contracter une véritable combinaison avec le cyanoferrure de potassium.

Si l'on fait chauffer du cyanoferrure de potassium avec du bi-oxyde de mercure, il se forme de la potasse, du peroxyde de fer qui se précipite, et du cyanure de mercure qui se dépose par le refroidissement de la liqueur.

L'iode se dissout en grande quantité dans la dissolution de cyanoferrure de potassium, et produit d'abord, d'après M. Preuss, une combinaison d'iodure de potassium et de cyanoferrure de potassium ; si on chauffe cette dissolution, il se dégage en abondance de l'iodure de cyanogène.

Préparation.

Lorsqu'on verse du sulfate de fer dans une dissolution de cyanure de potassium, il se forme d'abord un précipité jaune de protocyanure de fer qui disparaît dans un excès de cyanure de potassium, et l'on obtient, par l'évaporation des liqueurs, du sulfate de potasse et du cyanoferrure de potassium : $3KCy + FeO, SO_3 = K^2Cy^3Fe + KO, SO_3$.

On produit encore du cyanoferrure de potassium :

- 1° En décomposant le bleu de Prusse par la potasse ;
- 2° En calcinant légèrement le cyanoferride de potassium ;

3° En traitant, par l'acide cyanhydrique ou par le cyanhydrate d'ammoniaque, un mélange de potasse et d'oxide de fer ;

4° En décomposant au rouge, et en présence du fer, par le carbonate de potasse, les matières azotées d'origine animale ou les charbons azotés provenant de la calcination de la fibrine, de la gélatine, etc. ;

5° En faisant passer de l'air sur un mélange de charbon et de carbonate de potasse, et en traitant le produit qui résulte de cette réaction par de l'oxide ou du carbonate de fer.

Ces deux derniers procédés sont les seuls que l'on emploie dans les arts ; nous les examinerons avec quelques détails.

FABRICATION DU CYANOFERRURE DE POTASSIUM AVEC LES MATIÈRES ANIMALES.

L'opération s'exécute dans des cornues de fer ou de fonte, d'une forme à peu près semblable à celles qui servent à préparer le gaz de la houille. Ces cornues s'altèrent rapidement : elles donnent une partie du fer qui doit entrer dans la composition des cyanoferrures. Quelques fabricants, pour empêcher l'altération de leurs cornues, ajoutent du fer au mélange de matières animales, de charbon azoté et de carbonate de potasse.

Lorsqu'au bout de trois ou quatre heures de calcination, la masse est devenue molle, on la retire des cornues et on l'enferme dans des étouffoirs où elle se refroidit. Cette pratique a pour but de soustraire la masse chaude à l'action de l'air humide qui altère rapidement les cyanures et forme de l'ammoniaque à leurs dépens.

La masse, après sa calcination, ne contient pas de cyanoferrure de potassium, la température à laquelle elle a été exposée étant plus que suffisante pour détruire ce sel ; mais elle renferme une grande quantité de cyanure de potassium, mêlée à du fer très divisé ou à du carbure de fer, à une proportion considérable d'un charbon plus ou moins azoté, et à du carbonate de potasse.

Si on lessivait cette masse avec de l'eau froide, elle ne donnerait que du cyanure de potassium sans cyanoferrure ; mais, en la chauffant pendant plusieurs heures dans l'eau au contact de l'air, elle absorbe rapidement l'oxigène, se colore en jaune et contient alors une grande quantité de cyanoferrure de potassium. M. Liebig, qui a donné récemment la théorie de la fabrication du cyanoferrure de potassium, admet que le cyanure de potassium, en présence du fer métallique, absorbe l'oxigène de l'air, donne naissance à de la potasse, tandis que le cyanogène se porte sur le fer et le dissout pour former du cyanoferrure. En l'absence de l'air, l'eau serait décomposée, et l'oxidation du cyanure de potassium aurait lieu par l'oxigène de l'eau, tandis que l'hydrogène se dégagerait.

Les liqueurs sont soumises à l'évaporation, et le cyanoferrure de potassium se dépose lorsque les dissolutions sont suffisamment concentrées ; ce sel est purifié des sels étrangers par plusieurs cristallisations successives. Pour rendre la production du cyanoferrure plus facile, M. Liebig conseille d'introduire dans la masse, après la calcination, une certaine quantité de fer, ou bien de précipiter le tiers du cyanure de potassium par du sulfate de fer, et d'ajouter à ce mélange les deux autres tiers du cyanure mis en réserve : on évapore les liqueurs ; il se sépare d'abord du sulfate de potasse, et ensuite du cyanoferrure de potassium. Toutefois le sulfate de fer a l'inconvénient de transformer en sulfate de potasse une quantité équivalente de carbonate alcalin, ce qui est une perte pour le fabricant.

L'addition de fer a aussi pour objet de décomposer et de transformer en sulfure de fer, le sulfure de potassium qui se forme soit par l'action du soufre contenu dans les matières animales sur le carbonate de potasse, soit par la réduction du sulfate de potasse sous l'influence du charbon : ce sulfure de potassium s'opposerait à la cristallisation du cyanoferrure.

100 parties de carbonate de potasse fournissent 15 à 20 parties de cyanoferrure de potassium.

Lorsque les eaux-mères provenant de plusieurs opérations successives contiennent une trop grande quantité de corps étrangers pour servir de nouveau à la fabrication du cyanoferrure de potassium, on peut les utiliser dans les savonneries.

FABRICATION DU CYANOFERRURE DE POTASSIUM AU MOYEN DE L'AZOTE DE L'AIR.

L'azote libre s'unit directement au carbone pour produire du cyanogène, lorsqu'on le fait passer, à une température rouge, sur un mélange de charbon et de carbonate de potasse. Cette observation importante, faite par M. Desfosses, est devenue la base d'un nouveau mode de fabrication du cyanoferrure de potassium.

MM. Possoz et Boissière sont parvenus à fabriquer industriellement les cyanures, en remplaçant les matières animales par l'air atmosphérique. Leurs procédés de fabrication sont arrivés à un tel degré de perfection, que le carbonate de potasse fournit sous le même poids, avec l'azote de l'air, plus de cyanure de potassium qu'avec les matières animales.

M. Possoz a établi à Newcastle une usine où l'on fabrique chaque jour mille kilogrammes environ de prussiate de potasse par ce nouveau procédé.

Nous donnons dans l'atlas (pl. 24, fig. 1) le dessin de l'appareil employé par MM. Possoz et Boissière ; nous allons en décrire ici le principe, et nous citerons même quelques nombres qui donneront une idée de l'importance de cette nouvelle fabrication.

L'air, avant d'arriver sur le mélange de charbon de bois et de carbonate de potasse, doit être porté à une température très élevée ; il traverse d'abord une couche de coke incandescent, où la plus grande partie de son oxygène se change en oxyde de carbone. De là, il est porté par des appareils d'aspiration sur le mélange de charbon et de carbonate de potasse que l'on nomme *charbon potassé* et qui est placé dans des carneaux en briques chauffés au rouge orangé sur une longueur de plus de 3 mètres. Le courant d'air est maintenu pendant dix heures. L'opération est continue, et chaque appareil est chargé toutes les demi-heures avec une mesure représentant 15 kilogrammes de charbon de bois sec, contenant en moyenne 25 p. 100 de potasse supposée pure et anhydre. On retire, après chaque demi-heure, une quantité de charbon cyanuré correspondant à la proportion de charbon potassé qu'on a introduite dans l'appareil ; on le chauffe dans un réservoir en fer, avec de l'eau et du fer spathique (carbonate de fer natif) réduit en poudre. Les charbons lessivés rentrent dans la fabrication : les liqueurs décantées ou filtrées donnent, par l'évaporation et le refroidissement, du cyanoferrure de potassium d'une grande pureté. Chaque cristalliseur contient de 5 à 8 mille kilogrammes de prussiate de potasse.

En 24 heures, chaque appareil est chargé avec 720 kilogrammes de charbon potassé sec, composé de 460 kilogrammes de charbon de bois et 260 kilogrammes de carbonate de potasse. Pendant l'opération, plus de la moitié du charbon disparaît par oxydation et cyanuration.

Il reste dans les eaux-mères du prussiate une quantité considérable de carbonate de potasse qui sert à préparer de nouveau le charbon potassé.

720 kilogrammes de charbon potassé produisent 70 kilogrammes de cyanoferrure de potassium ; mais la mise en feu, les interruptions de travail, les déchets, etc., ne permettent pas de compter sur une production nette de plus de 50 kilogrammes par jour. Aussi pour une production de 1000 kilogrammes par vingt-quatre heures, on a établi vingt-quatre appareils, dont vingt sont toujours en plein travail, deux prêts à fonctionner, et deux en réparation.

Voici, d'après M. Possoz, le compte de revient de l'usine de Newcastle, en 1846, pour 1000 kilogrammes de cyanoferrure de potassium revenant à 1 fr. 86 c. le kilogramme.

7000 kil. de charbon de bois concassé à 2 fr. 50 les 100 kil.	175 fr.
1000 kil. de potasse d'Amérique à 50 fr. les 100 kil.	500
30 tonnes de coke à 8 fr.	240
20 tonnes de houille à 2 fr. 50	50
1 tonne de carbonate de fer pulvérisé.	25
Main-d'œuvre, 120 hommes et enfants	375
Entretien et usé du matériel, frais généraux et intérêts . .	500
	<hr/>
	1865 fr.

Le coke potassé produit beaucoup moins de cyanure que le charbon de bois. On peut substituer le carbonate de soude à celui de potasse, mais pour obtenir les mêmes résultats il faut une température beaucoup plus élevée.

D'après MM. Possoz et Boissière la vapeur d'eau ne favorise pas la formation des cyanures; l'azote pur produit au contraire, avec le charbon potassé, de grandes quantités de cyanure de potassium.

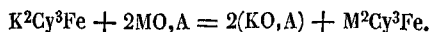
Quand on considère que la fabrication du prussiate de potasse emploie en France 3 millions de kilogrammes de matières animales, et que les besoins sans cesse croissants de la teinture tendent à augmenter encore cette quantité, on ne peut s'empêcher d'être frappé des avantages que l'agriculture devra retirer de la belle application industrielle de MM. Boissière et Possoz; on pourra désormais employer à la production des engrais, les matières animales que détruit le procédé ordinaire de fabrication du cyanoferrure de potassium. Nous ferons observer cependant que la consommation du charbon étant très considérable, la fabrication du prussiate de potasse, au moyen de l'air, ne saurait être économiquement pratiquée que dans les localités où le combustible est à bon marché.

Usages.

Le cyanoferrure de potassium sert à préparer l'acide cyanhydrique médicinal, le cyanure de mercure, le cyanoferride de potassium, l'urée artificielle, etc. La teinture en bleu dit *Bleu de France*, la fabrication du bleu de Prusse et la dorure galvanique en consomment de grandes quantités.

Le cyanoferrure de potassium est un des réactifs les plus utiles dans l'analyse. Il sert à reconnaître les métaux et à les distinguer les uns des autres.

Lorsqu'on verse du cyanoferrure de potassium dans des dissolutions métalliques, il se forme des cyanoferrures insolubles, dont la couleur est souvent caractéristique. Ces cyanoferrures correspondent, par leur composition, au cyanoferrure de potassium employé pour la précipitation; le potassium est remplacé par le métal qui est précipité. L'équation suivante exprime d'une manière générale la décomposition des sels des quatre dernières sections par le cyanoferrure de potassium :



On voit que, dans cette double décomposition, le potassium est le seul élément mobile.

Quelques métaux, tels que le fer, le cobalt, produisent, avec le cyanoferrure de potassium, des réactions spéciales qui seront examinées plus loin.

Nous donnerons ici un tableau dans lequel se trouvent inscrites les couleurs des précipités formés par le cyanoferrure de potassium dans les dissolutions métalliques.

**Couleurs des précipités formés par le cyanoferrure de potassium
dans les dissolutions métalliques.**

Sels de magnésium, calcium, strontium, barium. — Précipité cristallin dans les liqueurs très concentrées ; pas de précipité dans les liqueurs étendues.

Yttrium. — Précipité blanc, pas de précipité avec l'acétate.

Cérium. — Précipité blanc.

Lanthane. — Précipité blanc.

Thorinium. — Précipité blanc.

Zirconium. — Jaune serin, soluble dans un excès de réactif.

Manganèse. — Blanc, devenant ensuite rose.

Protoxide de fer. — Blanc, bleuissant à l'air

Peroxide de fer. — Bleu foncé.

Étain. — Blanc.

Zinc. — Blanc.

Cadmium. — Blanc.

Cobalt. — Vert d'herbe.

Nickel. — Vert-pomme.

Chrome. — Vert-gris.

Molybdène. — Brun foncé.

Vanadium. — Jaune tirant sur le vert.

Antimoine. — Blanc.

Titane. — Rouge-brun, soluble dans un excès de réactif.

Sels d'uranium. — Couleur de sang.

Bismuth. — Blanc.

Protoxide de cuivre. — Blanc.

Bi-oxide de cuivre. — Cramoisi.

Plomb. — Blanc.

Bi-oxide de mercure. — Blanc, se décomposant rapidement en bi-cyanure de mercure soluble, et protocyanure de fer qui bleuit à l'air.

Argent. — Blanc, qui bleuit à l'air.

Palladium. — Olive.

Or. — Blanc.

CYANOFERRURE DE SODIUM. $\text{Na}^2\text{Cy}^3\text{Fe}, 12\text{H}_2\text{O}$.

Ce sel se prépare comme le cyanoferrure de potassium ; il cristallise en prismes à 4 pans à sommets dièdres ; il est jaune et s'effleurit dans l'air sec.

HYDROFERROCYANATE D'AMMONIAQUE. $(\text{AzH}^3, \text{HCy})^2, \text{FeCy}, \text{HO}$.

Ce sel est peu stable, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool; quand on évapore sa dissolution au contact de l'air, il se dégage du cyanhydrate d'ammoniaque, et il se forme un dépôt de protocyanure de fer qui se change en bleu de Prusse.

CYANOFERRURE DE BARIUM. $\text{Ba}^2\text{Cy}^3\text{Fe}, 6\text{HO}$.

Ce composé est soluble dans l'eau; il cristallise en prismes rectangulaires à quatre pans qui s'effleurissent au contact de l'air. Il se combine avec le cyanoferrure de potassium et forme un composé représenté par la formule suivante: $(\text{K}^2\text{Cy}^3\text{Fe}), (\text{Ba}^2\text{Cy}^3\text{Fe}), 6\text{HO}$. Cette composition a été déterminée par MM. Duflos et Mosander.

CYANOFERRURE DE CALCIUM. $\text{Ca}^2\text{Cy}^3\text{Fe}, 12\text{HO}$.

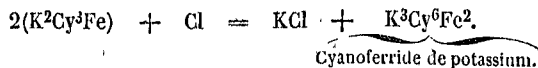
Le cyanoferrure de calcium est très soluble dans l'eau; il cristallise en gros prismes quadrilatères colorés en jaune, qui s'effleurissent facilement; il se combine avec le cyanoferrure de potassium, et donne un composé représenté par la formule $(\text{K}^2\text{Cy}^3\text{Fe}), (\text{Ca}^2\text{Cy}^3\text{Fe})$.

CYANOFERRURE DE MAGNÉSIUM. $\text{Mg}^2\text{Cy}^3\text{Fe}, 10\text{HO}$.

Ce sel est jaune; il cristallise en petits prismes ordinairement groupés en étoiles et qui sont déliquescents; il peut se combiner avec le cyanoferrure de potassium comme les cyanoferrures précédents.

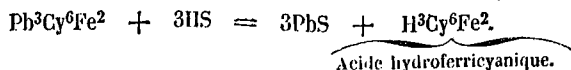
ACIDE HYDROFERRICYANIQUE. $\text{H}^3\text{Cy}^6\text{Fe}^2$.

En examinant l'action du chlore sur le cyanoferrure de potassium, M. L. Gmelin a découvert un nouveau sel que l'on nomme *Cyanoferride de potassium* :



Si l'on traite le cyanoferride de potassium par un sel de plomb, il se forme du cyanoferride de plomb: $\text{K}^3\text{Cy}^6\text{Fe}^2 + 3\text{PbO}, \text{A} = 3(\text{KO}, \text{A}) + \text{Pb}^3\text{Cy}^6\text{Fe}^2$.

Le cyanoferride de plomb décomposé par l'acide sulfhydrique produit de l'acide *hydroferricyanique* :



L'acide hydroferricyanique est soluble dans l'eau et peut être obtenu en cristaux d'un aspect rougeâtre ; sa saveur est acide et suivie d'un arrière-goût astringent ; sa dissolution est brune. L'acide hydroferricyanique décompose les carbonates avec effervescence. Les autres propriétés de cet acide sont à peine connues.

L'acide hydroferricyanique peut être considéré comme une combinaison d'acide cyanhydrique avec le sesquicyanure de fer : $\text{H}^3\text{Cy}^6\text{Fe}^2 = 3\text{HCy} + \text{Fe}^2\text{Cy}^3$, ou bien comme une combinaison de trois équivalents d'hydrogène avec un radical hypothétique Cy^6Fe^2 nommé *ferricyanogène*, qui, en se combinant avec 3 équivalents de métal, produirait les *cyanoferrides* ou *ferricyanures*, $\text{M}^3\text{Cy}^6\text{Fe}^2$.

Cet acide, versé dans une dissolution métallique, réagit sur 3 équivalents d'oxide pour former des cyanoferrides ; il se comporte donc comme un acide tribasique : $\text{H}^3\text{Cy}^6\text{Fe} + 3(\text{MO}, \text{A}) = 3\text{A}, \text{HO} + \text{M}^3\text{Cy}^6\text{Fe}^2$.

CYANOFERRIDES. $\text{M}^3\text{Cy}^6\text{Fe}^2$.

Les cyanoferrides peuvent être représentés dans leur composition par des cyanures métalliques combinés au sesquicyanure de fer, ou par des combinaisons de métaux avec le ferricyanogène : $\text{M}^3\text{Cy}^6\text{Fe}^2 = (\text{MCy})^3, (\text{Fe}^2\text{Cy}^3)$.

Les ferricyanures ne présentent aucune des propriétés caractéristiques des cyanures ou des sels de fer ; ils n'exercent pas d'action sensible sur l'économie animale : ces faits s'expliquent mieux dans la théorie des cyanoferrides que dans celle des cyanures doubles.

Le cyanoferride de potassium est le seul cyanoferride dont les propriétés aient été examinées avec soin.

CYANOFERRIDE DE POTASSIUM. $\text{K}^3\text{Cy}^6\text{Fe}^2$.

Ce sel est appelé souvent *ferricyanure de potassium* ou *sel rouge de Gmelin*.

On le prépare en traitant par le chlore une dissolution de cyanoferrure de potassium jusqu'à ce que la liqueur, essayée de temps en temps, et étendue d'une grande quantité d'eau, cesse de former un précipité dans les sels de fer au maximum. La dissolution laisse déposer par la concentration et le refroidissement de beaux prismes rhomboïdaux, d'un jaune rouge, qui sont toujours anhydres ; ces cristaux sont inaltérables à l'air, solubles dans 38 p. d'eau froide et beaucoup plus solubles dans l'eau bouillante : ils sont presque insolubles dans l'alcool. Ces cristaux sont quelquefois recouverts d'une poudre verte qui n'est autre chose que du cyanure de fer magnétique ($\text{FeCy}, \text{Fe}^2\text{Cy}^3$) ; on les en débarrasse facilement en les faisant redissoudre dans de l'eau bouillante, à laquelle on ajoute une très petite quantité de potasse qui décompose le cyanure magnétique ; la liqueur filtrée laisse déposer des cristaux très purs de cyanoferride de potassium. On pourrait également purifier le cyanoferride de potassium en le faisant cristalliser dans l'eau à plusieurs reprises.

Selon M. Kramer, on peut aussi préparer le cyanoferride de potassium en décomposant le bleu de Prusse par l'hypochlorite de chaux.

Ce cyanoferride est ramené à l'état de cyanoferrure par l'action d'une chaleur modérée; l'hydrogène sulfuré, plusieurs métaux, tels que le cuivre, le fer, le plomb, l'argent, le mercure, peuvent aussi opérer cette réduction.

M. Boudault a reconpu que le cyanoferride de potassium joue, en présence de la potasse, le rôle d'un corps oxidant énergique. Un mélange de ces deux corps donne avec les sels de manganèse, de plomb, d'étain, etc., des peroxides de ces divers métaux; le cyanoferride est alors ramené à l'état de cyanoferrure.

Le cyanoferride de potassium forme dans les dissolutions métalliques des précipités dont la couleur est souvent caractéristique, et dans lesquels les 3 équivalents de potassium sont remplacés par 3 équivalents du métal que l'on précipite.

Nous indiquerons ici la couleur de quelques uns de ces précipités :

- Sels de protoxide de fer.* — Bleu.
- *uranium.* — Brun-rougeâtre.
 - *titane.* — Jaune-brunâtre.
 - *manganèse.* — Gris-brunâtre foncé.
 - *cobalt.* — Brun-rougeâtre foncé.
 - *nickel.* — Brun-jaunâtre.
 - *cuivre.* — Brun-jaunâtre sale.
 - *mercure.* — Jaune.
 - *argent.* — Jaune-orangé.
 - *bismuth* — Brun-jaunâtre.
 - *zinc.* — Jaune-orangé.

Le cyanoferride de potassium est le meilleur réactif que l'on puisse employer pour caractériser un sel de fer au minimum qui est précipité en bleu, tandis que les sels de fer au maximum ne sont pas précipités.

Le cyanoferride de potassium est employé depuis quelques années à la fabrication de la couleur dite *Bleu de France*.

Lorsqu'on fait chauffer des tissus de lin, de chanvre, de coton ou de laine dans une dissolution de cyanoferride de potassium contenant de l'acide acétique, il se forme peu à peu une matière bleue, sans doute identique avec le bleu de Prusse, qui se fixe solidement sur l'étoffe.

Le cyanoferride de sodium cristallise en prismes d'un rouge rubis, déliquescents, qui ont pour formule : $K^3Cy^6Fe^2, 2HO$.

Le cyanoferride de baryum n'a pas été obtenu cristallisé. Il se combine avec le cyanoferride de potassium et forme des lamelles hexagonales d'un rouge très foncé qui ont pour formule : $(K^3Cy^6Fe^2), (Ba^3Cy^6Fe^2)$.

Le *cyanoferride de calcium* cristallise en aiguilles rouges ; sa formule est $\text{Ca}^3\text{Cy}^6\text{Fe}^2, 10\text{HO}$.

Le *cyanoferride de magnésium* se présente en masse amorphe d'un rouge brun : $\text{Mg}^3\text{Cy}^6\text{Fe}^2, 16\text{HO}$.

L'*hydroferricyanate d'ammoniaque* cristallise en belles tables rhomboïdales d'un rouge rubis ; ce sel est inaltérable à l'air et beaucoup plus stable que l'hydroferrocyanate d'ammoniaque ; il contient 6 équivalents d'eau de cristallisation.

D'après MM. Rammelsberg et Balard , lorsqu'on abandonne à l'air le précipité formé par le cyanure de potassium dans les sels de manganèse , il se colore et se dissout dans un excès de cyanure de potassium. Cette dissolution laisse déposer par la concentration et le refroidissement un corps cristallisé en longues aiguilles , qui correspond au cyanoferride de potassium ; sa formule est : $\text{K}^3\text{Cy}^6\text{Mn}^2$. Il présente une grande instabilité , et forme dans les sels de protoxide de fer un précipité d'un bleu de cobalt , et dans les sels de zinc et de cadmium un précipité rose.

BLEU DE PRUSSE.

Le protocyanure et le sesquicyanure de fer peuvent se combiner entre eux en plusieurs proportions , et s'unir ensuite à de l'oxide de fer ou à des cyanures doubles pour former des combinaisons bleues , auxquelles on donne le nom de *Bleus de Prusse*.

Le bleu de Prusse a été découvert en 1710 par un fabricant de Berlin , nommé Diesbach ; mais le procédé de préparation du bleu de Prusse n'a été publié qu'en 1724 , par Woodward , chimiste anglais.

On a proposé plusieurs procédés pour préparer le bleu de Prusse ; celui dont on se sert le plus souvent consiste à traiter par le cyanoferrure de potassium un sel de fer au maximum légèrement acide : on obtient un précipité bleu , amorphe , insoluble dans l'eau et dans l'alcool , qui prend par la dessiccation un reflet métallique d'un rouge cuivré ; ce précipité , bien lavé et séché à une température douce , constitue le bleu de Prusse ordinaire.

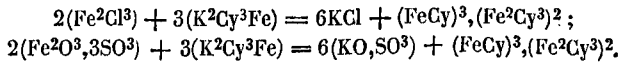
Au lieu d'employer le sulfate ou l'azotate de peroxide de fer , M. Liebig conseille de précipiter par le cyanoferrure de potassium le sulfate de protoxide de fer , et de traiter le précipité d'abord par l'hypochlorite de chaux , et ensuite par l'acide chlorhydrique faible ; le bleu , après avoir été lavé , est d'une nuance pure et très belle.

Les proportions suivantes sont celles qui paraissent donner le meilleur résultat :

- 10 parties de cyanoferrure de potassium ;
- 11 parties de sulfate de protoxide de fer ;
- 1 partie $\frac{1}{2}$ de chlorure de chaux dissous dans 100 p. d'eau.
- 5 parties d'acide chlorhydrique dans 100 p. d'eau.

Le bleu de Prusse le plus pur, desséché dans le vide, a pour composition : $(\text{FeCy})^3, (\text{Fe}^2\text{Cy}^3)^2, 9\text{HO}$.

Les formules suivantes représentent la production du bleu de Prusse au moyen du perchlorure de fer et du sulfate de sesqui-oxyde de fer :

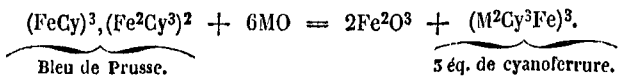


Pour obtenir du bleu de Prusse pur, on doit prendre des dissolutions de fer rendues préalablement acides :

Vers 200 degrés, le bleu de Prusse abandonne de l'eau, du cyanhydrate et du carbonate d'ammoniaque, un peu de cyanogène, et laisse pour résidu du carbure et du paracyanure de fer. M. Chevreul a remarqué que si l'on chauffe le bleu de Prusse dans le vide à une température modérée, il se dégage du cyanogène, et il reste un résidu de protocyanure de fer. Lorsque le bleu de Prusse est bien sec, il brûle à l'air par le contact d'un corps enflammé, et laisse un résidu de sesqui-oxyde de fer. La cendre du bleu de Prusse du commerce est toujours alcaline.

L'acide azotique décompose complètement le bleu de Prusse; l'acide sulfurique concentré le transforme en une masse blanche et gélatineuse, dont on peut le retirer sans qu'il ait subi d'altération; l'acide chlorhydrique concentré et froid en sépare de l'acide hydroferrocyanique. L'hydrogène sulfuré, le fer et le zinc réduisent le bleu de Prusse à l'état de protocyanure de fer.

Le bleu de Prusse est décomposé par les alcalis, les oxydes alcalino-terreux et par l'ammoniaque : il forme avec ces bases du sesqui-oxyde de fer qui se précipite, et des cyanoferrures qu'on peut obtenir en cristaux, en concentrant la dissolution. La réaction est représentée par l'équation suivante, dans laquelle MO est l'oxyde mis en contact avec le bleu de Prusse :



On obtient ainsi les sels suivants :

Cyanoferrure de potassium	$\text{K}^2\text{Cy}^3\text{Fe}, 3\text{HO}$;
— de sodium	$\text{Na}^2\text{Cy}^3\text{Fe}, 12\text{HO}$;
— de barium	$\text{Ba}^2\text{Cy}^3\text{Fe}, 6\text{HO}$;
— de strontium	$\text{St}^2\text{Cy}^3\text{Fe}$;
— de calcium	$\text{Ca}^2\text{Cy}^3\text{Fe}, 12\text{HO}$;
— de magnésium	$\text{Mg}^2\text{Cy}^3\text{Fe}, 10\text{HO}$;
Hydroferrocyanate d'ammoniaque . .	$(\text{AzH}^3, \text{HCy})^2, \text{FeCy}, \text{HO}$.

Ce dernier composé se prépare en mettant le bleu de Prusse en contact avec l'ammoniaque liquide, et en concentrant ensuite la dissolution dans la machine pneumatique.

On trouve quelquefois dans le commerce un bleu de Prusse qui donne,

lorsqu'on le décompose par la potasse, un cyanoferrure de potassium qui cristallise en petits cristaux verts. La barite et l'ammoniaque produisent également des cristaux verts, qui se distinguent des composés jaunes ordinaires par plusieurs propriétés. Ces composés sont probablement isomériques avec les sels jaunés; on ne connaît pas, du reste, le moyen de produire d'une manière certaine les cyanoferrures alcalins de la modification verte.

L'oxide de mercure que l'on fait bouillir avec de l'eau et du bleu de Prusse donne naissance à du cyanure de mercure, qu'on peut faire cristalliser en concentrant la dissolution filtrée, et à un précipité dont la composition n'a pas encore été déterminée. Cette propriété est quelquefois appliquée à la préparation du cyanure de mercure.

D'après M. Monthiers, le bleu de Prusse se combine avec 3 équivalents d'ammoniaque, et forme un composé bleu, très stable, qui a pour formule $(\text{FeCy})^3, (\text{Fe}^2\text{Cy}^3)^2, (\text{AzH}^3)^3, 9\text{HO}$. Cette combinaison se prépare en versant dans une dissolution de cyanoferrure de potassium une dissolution de protochlorure de fer dans l'ammoniaque liquide en excès. Le précipité, d'abord blanc, est abandonné au contact de l'air où il s'oxide et bleuit; on le met ensuite en contact pendant quelques heures, entre 60 et 80°, avec une dissolution de tartrate d'ammoniaque qui dissout le sesqui-oxide de fer avec lequel le bleu de Prusse ammoniacal se trouvait mêlé. Le bleu de Prusse est soluble, même à froid, dans le tartrate d'ammoniaque, tandis que le bleu de Prusse ammoniacal de M. Monthiers est au contraire insoluble dans ce sel.

Le bleu de Prusse se dissout dans l'acide oxalique; cette propriété est utilisée pour la préparation d'une encre bleue. Pour préparer cette encre, on purifie d'abord le bleu de Prusse du commerce par l'acide chlorhydrique faible, on lave le résidu, et on le mêle avec le sixième environ de son poids d'acide oxalique; le mélange, étendu d'eau et filtré, donne une encre d'un très beau bleu.

On doit à M. Chevreul une observation très intéressante sur le bleu de Prusse; ce chimiste a reconnu que le bleu de Prusse appliqué sur une étoffe, et exposé à la radiation solaire, se décolore complètement en perdant du cyanogène, et que soumis ensuite dans l'obscurité à l'influence de l'air, il peut absorber de l'oxygène et reprendre sa coloration première. M. Chevreul a pu obtenir ainsi à plusieurs reprises, avec une même quantité de bleu de Prusse, des colorations et des décolorations alternatives.

Le corps dont nous venons de donner les principales propriétés est le bleu de Prusse ordinaire.

Il nous reste à parler maintenant de quelques composés bleus qui diffèrent du bleu de Prusse par leur composition.

Le bleu de Prusse peut se combiner à un équivalent de sesqui-oxide de

fer, et former le *bleu de Prusse basique*; on obtient ce corps en exposant à l'air le précipité blanc, qui se forme quand on traite un sel de protoxide de fer par du cyanoferrure de potassium. Le bleu de Prusse basique a pour formule : $(\text{FeCy})^3, (\text{Fe}^2\text{Cy}^3)^2, \text{Fe}^2\text{O}^3$.

Quand on verse dans un sel de fer au maximum un grand excès de cyanoferrure de potassium, on obtient un précipité qui est insoluble dans une eau chargée de différents sels, et qui se dissout dans l'eau pure : ce composé porte le nom de *bleu de Prusse soluble*; il est formé par une combinaison de bleu de Prusse et de cyanoferrure de potassium. Sa formule est : $(\text{CyFe})^3, (\text{Cy}^3\text{Fe}^2), (\text{K}^2\text{Cy}^3\text{Fe})$. Il n'est pas démontré, toutefois, que ces composés s'unissent toujours en proportions définies.

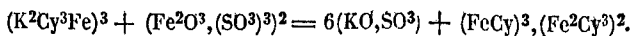
Le cyanoferrure de potassium décomposé par un sel de fer au minimum, donne naissance à un précipité blanc, qui passe rapidement au contact de l'air à l'état de bleu de Prusse basique. Ce précipité blanc, que l'on considère généralement comme du protocyanure de fer, contient presque toujours une certaine quantité de potassium.

Le cyanoferride de potassium donne, avec les sels de fer au minimum, un précipité d'un beau bleu qui porte souvent dans le commerce le nom de *bleu de Turnbull*. Sa couleur est plus claire que celle du bleu de Prusse ordinaire. Ce précipité correspond pour sa composition au cyanoferride de potassium; les 3 équivalents de potassium s'y trouvent remplacés par 3 équivalents de fer. Sa formule est donc $\text{Fe}^3\text{Cy}^6\text{Fe}^2$.

Le bleu de Prusse du commerce n'est presque jamais pur; il est ordinairement mêlé à de l'alumine ou à des sous-sels alumineux, et à de l'oxide de fer. On peut le purifier en le traitant par des acides faciles, dans lesquels le bleu de Prusse est insoluble, et qui enlèvent les matières étrangères. Le bleu de Prusse est souvent mêlé, dans les fabriques où on le prépare, avec de l'amidon.

En terminant l'histoire du bleu de Prusse, nous résumerons les différentes méthodes que l'on peut employer pour obtenir des précipités bleus, soit par l'action des sels de fer sur le cyanoferrure et le cyanoferride de potassium ou par la décomposition de l'acide hydroferrocyanique.

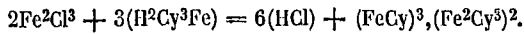
1° Le cyanoferrure de potassium forme dans les sels de fer au maximum un précipité de bleu de Prusse.



Cette décomposition ne se fait pas toujours avec la netteté qu'exprime la formule précédente; on sait par exemple que lorsque la liqueur ne contient pas d'acide libre, le bleu de Prusse se trouve toujours mêlé de sesqui-oxide de fer. En outre, le bleu de Prusse, en se précipitant, entraîne toujours une certaine quantité de cyanoferrure de potassium.

Pour obtenir le bleu de Prusse très pur, on précipite une solution d'un

sel de fer au maximum, du perchlorure par exemple, par l'acide hydroferrocyanique.



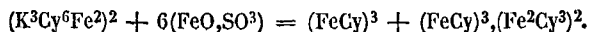
Pour purifier le bleu de Prusse, on peut aussi le dissoudre dans l'acide sulfurique concentré ou dans l'acide chlorhydrique, et verser ensuite goutte à goutte cette dissolution dans l'eau : le bleu de Prusse se précipite alors à l'état de pureté, tandis que les sels étrangers restent en dissolution dans l'eau. Le précipité de bleu de Prusse doit être lavé avec de l'eau distillée; si on le lavait pendant longtemps avec de l'eau ordinaire contenant du bicarbonate de chaux, on décomposerait, comme l'a reconnu M. Gay-Lussac, une partie du bleu de Prusse en oxide de fer et en cyanoferrure de calcium qui resterait en dissolution.

2° Le cyanoferrure de potassium forme dans les sels de fer au maximum un précipité blanc sale qui bleuit avec lenteur au contact de l'air, et plus rapidement sous l'influence du chlore.

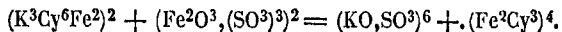
En admettant, avec M. Chevreul, que le précipité blanc sale que donne le cyanoferrure dans les sels de fer au minimum est du protocyanure de fer, on comprend que ce corps donne, à l'air, un mélange de bleu de Prusse et de peroxide de fer : cette réaction est exprimée par la formule suivante : $(\text{FeCy})^9 + \text{O}^3 = \text{Fe}^2\text{O}^3 + (\text{FeCy})^3, (\text{Fe}^2\text{Cy}^3)^2$.

Le chlore agit de la même manière sur le protocyanure de fer : $(\text{FeCy})^9 + \text{Cl}^3 = \text{Fe}^2\text{Cl}^3 + (\text{FeCy})^3, (\text{Fe}^2\text{Cy}^3)^2$.

3° Le cyanoferride de potassium donne avec les sels de fer au minimum un précipité immédiatement bleu, qui est un mélange de bleu de Prusse et de protocyanure de fer.



Le cyanoferride de potassium ne trouble pas les sels de fer au maximum; car en supposant que ces deux dissolutions agissent l'une sur l'autre, il ne pourrait se former que du sesquicyanure de fer, qui est soluble.



5° L'acide hydroferrocyanique $\text{H}^2\text{Cy}^3\text{Fe}$, exposé à l'air, donne un dépôt bleu, et dégage de l'acide cyanhydrique. Cette réaction est facile à expliquer. En effet, l'acide hydroferrocyanique peut être considéré comme une combinaison de protocyanure de fer et d'acide cyanhydrique : $\text{H}^2\text{Cy}^3\text{Fe} = \text{CyFe} + 2\text{HCy}$. Le protocyanure de fer, une fois isolé, se change en bleu de Prusse et en peroxide de fer, comme nous l'avons indiqué précédemment.

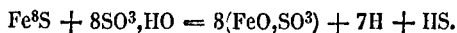
Nous venons de résumer les faits qui, dans l'état actuel de la science, constituent l'histoire du bleu de Prusse; mais il faut reconnaître que cette histoire n'est pas complète, et que plusieurs questions relatives au bleu de Prusse restent encore à éclaircir.

SULFURES DE FER.

Le soufre a une grande affinité pour le fer : ces deux corps se combinent dans les proportions suivantes :

Sous-sulfure de fer. . .	Fe ⁸ S;
Sous-sulfure de fer. . .	Fe ² S;
Protosulfure de fer. . .	FeS;
Sesquisulfure de fer. . .	Fe ² S ³ ;
Bisulfure de fer. Pyrite.	FeS ² ;
Pyrite magnétique . . .	Fe ⁷ S ⁸ = FeS ² ,6FeS = Fe ² S ³ ,5FeS;
Persulfure de fer. . . .	FeS ³ .

On prépare le sulfure Fe⁸S en réduisant par l'hydrogène le sous-sulfate de peroxide de fer. Ce corps se dissout facilement dans les acides, en produisant de l'acide sulphydrique et de l'hydrogène :



Le second sous-sulfure Fe²S s'obtient en soumettant, sous l'influence de la chaleur, à l'action de l'hydrogène, le sulfate de protoxide de fer anhydre; ce sulfure est aussi décomposé par les acides : Fe²S + 2SO³, HO = 2(FeO, SO³) + H + HS.

PROTOSULFURE DE FER.

Ce sulfure s'obtient artificiellement en chauffant en vase clos un mélange de soufre et de fer en lames minces; le métal se recouvre d'un corps à reflet métallique, cassant, qui est le protosulfure de fer.

On peut l'obtenir à l'état d'hydrate, en précipitant un sel de protoxide de fer par un sulfure alcalin : FeO, SO³ + KS = KO, SO³ + FeS.

Ce corps est noir, insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis et les sulfures alcalins, et donne une liqueur d'un beau vert.

Exposé à l'air, il absorbe l'oxigène et se transforme en sulfate de fer.

Le protosulfure de fer est assez rare dans la nature : il se rencontre quelquefois dans les mines de houille, où sa présence occasionne souvent des accidents; il produit, en effet, en s'oxidant à l'air, assez de chaleur pour enflammer le charbon de terre; on cite plusieurs exemples d'incendies de mines ou de masses de houille qui ont eu pour cause la présence du protosulfure de fer.

On trouve souvent ce corps associé au bisulfure de cuivre, formant alors le *cuivre panaché* des minéralogistes.

Le soufre et le fer peuvent réagir l'un sur l'autre à la température ordinaire, sous l'influence de l'humidité, et donner naissance à du sulfure de fer hydraté qui est éminemment inflammable. On obtient ce sul-

ture en mêlant dans un ballon 60 parties de limailles de fer, 40 parties de soufre et une quantité d'eau suffisante pour en faire une pâte consistante; le fer et le soufre s'unissent, et dégagent assez de chaleur pour volatiliser une partie de l'eau : si le produit est exposé ensuite à l'air, il s'enflamme en dégageant de l'acide sulfureux et de la vapeur d'eau ; lorsqu'on le recouvre de sable, il produit quelques uns des phénomènes apparents des volcans et projette le sable. Ce sulfure porte le nom de *Volcan de Lemery*.

M. Bertliier a analysé une pyrite du Brésil qui était presque entièrement formée de protosulfure de fer (FeS) et ne contenait que trois centièmes de persulfure. Cette pyrite était facilement attaquable, même à froid, par les acides chlorhydrique et sulfurique faibles qui en dégagent abondamment de l'hydrogène sulfuré.

SESQUISULFURE DE FER. Fe_2S_3 .

On prépare ce sulfure en faisant passer, à la température de 100° , un courant d'acide sulfhydrique sur du sesqui-oxide de fer. Le sesquisulfure de fer est d'une couleur grisâtre, tirant sur le jaune ; il n'est pas attirable par l'airant ; quand on le chauffe il se décompose en dégageant du soufre et se transforme en pyrite magnétique.

On peut le préparer par voie humide, en versant un sel de sesqui-oxide de fer dans un sulfure alcalin.

Ce sulfure se trouve dans la nature uni au protosulfure de cuivre et constituant alors la *Pyrite cuivreuse*, qui est le minerai de cuivre le plus abondant.

BISULFURE DE FER. FeS_2 .

Ce composé est le plus important de tous les sulfures de fer. Il porte le nom de *pyrite martiale*.

On peut le préparer artificiellement en chauffant avec précaution le protosulfure de fer avec la moitié de son poids de soufre.

M. Wöhler l'a obtenu cristallisé en petits octaèdres jaunes de laiton, en mêlant de l'oxide de fer, du soufre et du sel ammoniac, et en chauffant le mélange au bain de sable à une température suffisante pour volatiliser le sel ammoniac.

On produit aussi du bisulfure de fer en faisant passer de l'acide sulfhydrique sur du peroxide de fer porté à une température qui doit dépasser 100° . Si l'on opère sur de l'oxide de fer cristallisé, le sulfure conserve la forme cristalline de l'oxide. Cette transformation se réalise souvent dans la nature et constitue l'*épigénie*. Le phénomène inverse peut également se présenter ; on trouve le sulfure de fer transformé en oxide et ayant la forme de la pyrite.

M. Becquerel a pu reproduire la pyrite cristallisée par des procédés galvaniques. Le bisulfure de fer se trouve ordinairement en cristaux cubiques ou en dodécaèdres.

La pyrite est d'un jaune de laiton ; sa densité est 4,981 ; elle est assez dure pour faire feu au briquet. Lorsqu'on la calcine, elle perd une partie de son soufre et se transforme en pyrite magnétique. Grillée à l'air, elle dégage de l'acide sulfureux, et se change en peroxide de fer. Quelques variétés de pyrite se conservent à l'air sans altération ; mais d'autres s'oxydent rapidement et s'effleurissent en absorbant l'oxygène de l'air, et se transformant en sulfate de fer : $\text{FeS}^2 + \text{O}^7 = \text{FeO}, \text{SO}^3 + \text{SO}^3$. La pyrite qui s'effleurit le plus facilement est la *pyrite blanche*. Cette propriété est attribuée généralement à la présence d'une petite quantité de protosulfuré ou de sesquisulfure. La forme de la pyrite blanche est le prisme droit rhomboïdal.

La pyrite n'est attaquée que par l'acide azotique, l'eau régale et l'acide sulfurique concentré et bouillant.

Les pyrites sont employées dans la fabrication de l'acide sulfurique : lorsqu'on les grille à l'air, elles donnent de l'acide sulfureux que l'on fait arriver dans les chambres de plomb. Elles peuvent servir aussi à la préparation du soufre ; par la distillation, elles se changent en pyrite magnétique en dégageant du soufre ; le résidu fixé, exposé à l'air, se transforme en sulfate de fer (vitriol vert).

PYRITE MAGNÉTIQUE. Fe^7S^8 .

La nature présente une variété de sulfure de fer, qui est attirable à l'aimant ; on la nomme *pyrite magnétique*. On peut la considérer comme une combinaison de protosulfure de fer avec le bisulfure ou avec le sesquisulfure : $\text{Fe}^7\text{S}^8 = \text{FeS}^2, 6\text{FeS} = \text{Fe}^2\text{S}^3, 5\text{FeS}$.

La pyrite magnétique est le plus stable de tous les sulfures de fer ; elle peut être obtenue artificiellement par les méthodes suivantes :

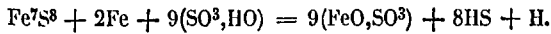
1° En chauffant fortement de l'oxide des battitures ou tout autre oxide de fer avec un excès de soufre.

2° En portant du fer au rouge blanc, et en le mettant en contact avec du soufre ; on utilise quelquefois l'affinité du soufre pour le fer chauffé au rouge, pour percer le fer. Il suffit en effet d'appliquer un canon de soufre sur une barre de fer chauffée au rouge pour percer ce métal.

3° En chauffant du fer jusqu'au rouge blanc, et en introduisant le métal dans un creuset où se trouve du soufre en fusion ; le sulfure de fer tombe au fond du creuset.

Le sulfure de fer préparé artificiellement, sert souvent dans les laboratoires pour faire l'acide sulfhydrique ; on le traite alors par l'acide sulfu-

rique étendu ; si le sulfure contient du fer libre, il se dégage un mélange d'hydrogène et d'acide sulfhydrique.



D'après M. Stromeyer, il existe une variété de pyrite magnétique qui a pour composition Fe^3S^4 , et que l'on peut considérer aussi comme une combinaison de bisulfure et de protosulfure, ou bien de protosulfure et de sesquisulfure : $\text{Fe}^3\text{S}^4 = (\text{FeS})^2, \text{FeS}^2 \neq \text{FeS}, \text{Fe}^2\text{S}^3$.

PERSULFURE DE FER. FeS^3 .

On obtient un sulfure de fer correspondant à l'acide ferrique en faisant passer de l'acide sulfhydrique dans du ferrate de potasse rendu alcalin ; le sulfure de fer FeS^3 forme alors avec le sulfure de potassium une combinaison soluble, dont la couleur est d'un vert foncé ; lorsqu'on essaie d'isoler ce sulfure, il se décompose comme l'acide ferrique, et donne du sesquisulfure de fer et du soufre.

PHOSPHURE DE FER.

Le phosphore se combine facilement avec le fer, et donne un composé gris, fusible, excessivement dur et susceptible d'un grand poli.

On prépare ce phosphure de fer en calcinant 4 parties de limaille de fer avec 5 p. d'os calcinés, 1 partie de charbon et 2 1/2 p. de sable. Le sable est destiné à former du silicate de chaux avec la chaux du phosphate.

Le phosphure de fer peut encore être obtenu en exposant à la température d'un feu de forge, dans un creuset brasqué, le phosphate de protoxide de fer préalablement mêlé avec le quart de son poids de charbon. Sa composition correspond à la formule Fe^4Ph .

Le phosphure de fer n'est pas magnétique. Il suffit d'introduire une petite quantité de ce corps dans le fer, même le plus malléable, pour le rendre très cassant à froid. Tous les minerais qui contiennent du phosphate de fer, donnent une fonte qui peut être employée à la confection des objets coulés, mais qui ne peut servir à préparer du fer en barre.

ARSÉNIURE DE FER.

L'arsenic et le fer se combinent en plusieurs proportions, et forment des corps plus cassants, plus durs et plus fusibles que le fer.

La nature présente un proto-arséniure FeAs , mélangé à la pyrite.

Mais l'arséniure le plus abondant a pour composition Fe^2As^3 ; il correspond au sesqui-oxide.

Il existe aussi un bi-arséniure de fer : FeAs^2 .

Le minéral connu sous le nom de *fer arsenical* est presque toujours un sesqui-arséniure.

Le *mispikel* est un sulfo-arséniure de fer; il a pour formule: $\text{Fe}^2\text{As}^2\text{S}^2 = \text{FeS}^2, \text{FeAs}^2$. Il cristallise en prisme droit; sa densité est de 6,52; il se trouve dans les terrains primitifs.

BORURE DE FER.

Ce corps s'obtient en réduisant le borate de fer par l'hydrogène. Il est blanc, très dur, et a l'apparence de l'argent. L'existence de ce composé a été contestée par M. Arfvedson.

SILICIURE DE FER.

Le silicium se combine facilement avec le fer, et ne paraît pas nuire à sa ductilité; on l'obtient en chauffant du fer avec du charbon et de la silice. Ce composé ne s'altère pas à l'air, quand la proportion de silicium ne dépasse pas 5 à 6 p. 100.

Le siliciure de fer existe dans presque toutes les fontes, dans les aciers et les fers du commerce. D'après M. Berzélius, le fer chauffé avec un mélange de charbon et d'acide silicique peut contenir jusqu'à 9 ou 10 p. 100 de silicium.

MANGANÈSE ET FER.

Le fer s'unit facilement au manganèse. Cet alliage est blanc, plus dur que le fer. Un fer manganésifère convient surtout à la fabrication de l'acier.

AZOTATE DE PROTOXIDE DE FER. FeO, AzO^5 .

Ce sel est peu stable, d'une couleur verdâtre; il cristallise difficilement. L'ébullition le transforme en un sel basique de sesqui-oxyde de fer insoluble; on ne peut concentrer sa dissolution que dans le vide, à une basse température.

On le prépare en dissolvant le protosulfure de fer dans l'acide azotique étendu et froid, ou en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans l'azotate de sesqui-oxyde de fer.

La limaille de fer se dissout sans dégagement de gaz dans l'acide azotique étendu; il se produit alors de l'azotate de sesqui-oxyde de fer, et un sel double formé d'équivalents égaux d'azotate de protoxyde de fer et d'azotate d'ammoniaque.

On peut obtenir encore l'azotate de protoxyde de fer, en précipitant du sulfate de protoxyde de fer par de l'azotate de plomb ou de barite; il se forme du sulfate de plomb ou du sulfate de barite insolubles, et de l'azotate de protoxyde de fer soluble.

AZOTATE DE SESQUI-OXIDE DE FER. $\text{Fe}^2\text{O}^3, 3\text{AzO}^5$.

L'azotate de sesqui-oxide de fer se produit en attaquant le fer à chaud par l'acide azotique, ou en dissolvant l'hydrate de sesqui-oxide de fer dans cet acide.

Il cristallise en prismes rectangulaires à 4 pans, incolores ou légèrement jaunâtres, facilement décomposables par la chaleur.

Lorsqu'on décompose incomplètement ce sel par une dissolution de potasse ou par une ébullition prolongée avec de l'eau, on forme des sous-azotates insolubles ou peu solubles, dont la composition n'a pas été déterminée exactement. On obtient encore un sous-azotate de fer en traitant l'acide azotique par un excès de fer; il se produit un précipité ocreux qui se dissout lentement dans un excès d'acide.

Il existe plusieurs azotates doubles de protoxide et de sesqui-oxide de fer.

SULFATE DE PROTOXIDE DE FER. $\text{FeO}, \text{SO}^3, 7\text{HO}$.

L'acide sulfurique ne se combine qu'en une seule proportion avec le protoxide de fer; ce sulfate est neutre; on le nomme souvent dans le commerce *Couperose verte*, *Vitriol vert*.

Le sulfate de fer a une saveur styplique; il n'est pas vénéneux; il est soluble dans deux fois son poids d'eau froide, et dans les trois quarts de son poids d'eau bouillante. Il cristallise en prismes rhomboïdaux obliques qui contiennent 45,5 p. 100 d'eau, ou 7 équivalents.

Si le sulfate de fer cristallise à la température de 80° en présence d'un excès d'acide, il ne retient plus que 3 équivalents d'eau.

Lorsqu'on chauffe à 100° le sulfate de fer, il perd 6 équivalents, mais le septième équivalent résiste à cette température, et n'est expulsé que par une chaleur plus forte; il devient alors d'un bleu grisâtre, et reprend sa couleur verte dans son contact avec l'eau. Ce sel se précipite sous forme d'une poudre blanche cristalline, quand on verse dans sa dissolution de l'alcool ou de l'acide sulfurique concentré; ce précipité retient un équivalent d'eau.

Le sulfate de fer qui est exempt de sulfate de sesqui-oxide, et que l'on a fait cristalliser dans des liqueurs bien neutres, présente la couleur bleue verdâtre du béril.

Il existe dans le commerce trois variétés de sulfate de fer. La première, d'un bleu un peu verdâtre, se produit lorsqu'on fait cristalliser ce sel dans les liqueurs acides; la seconde, d'un vert pâle, se forme dans des liqueurs neutres, et la dernière, d'un vert émeraude, prend naissance dans des li-

queurs qui contiennent une grande quantité de sulfate de sesqui-oxide de fer.

Le sulfate de fer porté au rouge sombre se décompose et produit du peroxide de fer, de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique anhydre : $2\text{FeO},\text{SO}^3 = \text{Fe}^2\text{O}^3 + \text{SO}^2 + \text{SO}^3$. Comme on ne peut dessécher complètement le sulfate de fer, l'acide sulfurique qui se dégage dans cette calcination retient toujours une certaine quantité d'eau. (Voir *Acide sulfurique de Nordhausen.*)

Une dissolution de sulfate de fer exposée à l'air, absorbe l'oxygène, devient d'un vert foncé, et laisse bientôt déposer un sulfate de peroxide basique, qui a pour formule : $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^2,\text{SO}^3$. La liqueur retient un sel de fer dont la base est l'oxide de fer magnétique $\text{FeO},\text{Fe}^2\text{O}^3$. Lorsque l'action de l'air est prolongée, le sulfate de fer peut se transformer complètement en sulfate de sesqui-oxide neutre, et en sulfate basique.

Les cristaux de sulfate de fer exposés à l'air, perdent en peu de temps leur transparence, deviennent ocreux, et se recouvrent de sulfate basique : $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^2,\text{SO}^3$.

Tous les corps oxidants, tels que le chlore, les acides hypo-azotique et azotique, transforment le sulfate de protoxide de fer en sulfate de peroxide.

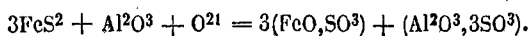
Le sulfate de fer absorbe très facilement le bi-oxide d'azote et se colore en brun; M. Peligot a reconnu que cette absorption avait lieu généralement pour tous les sels de fer au minimum, et que la quantité de gaz absorbé est telle, que le protoxide du sel de fer pourrait être transformé en sesqui-oxide par l'oxygène du deutoxide d'azote. Il se forme dans ce cas une combinaison peu stable, qui dégage du deutoxide d'azote lorsqu'on la soumet à une évaporation dans le vide, et qui produit un dégagement d'ammoniaque dans son contact avec les alcalis.

Préparation.

On peut obtenir le sulfate de protoxide de fer, en traitant le fer par l'acide sulfurique étendu : $\text{SO}^3,\text{HO} + \text{Fe} = \text{H} + \text{FeO},\text{SO}^3$.

Mais on prépare ordinairement ce sel en exposant à l'air des pyrites efflorescentes, ou des pyrites préalablement grillées, qui absorbent l'oxygène et se transforment en sulfate de protoxide de fer.

Comme dans cette oxidation il se forme une quantité d'acide sulfurique plus que suffisante pour saturer le protoxide de fer, l'excès d'acide se combine à l'alumine contenue dans l'argile mélangée à la pyrite, et forme du sulfate d'alumine :



Lorsque la sulfatation est complète, on reprend la masse par l'eau,

et l'on évapore la liqueur, qui laisse déposer des cristaux de sulfate de protoxide de fer. Le sulfate d'alumine reste dans les eaux-mères; il est converti en alun au moyen du sulfate de potasse ou du sulfate d'ammoniaque. (Voir *Alun.*)

Le sulfate de fer fabriqué en grand n'est pas pur, il contient ordinairement des sels de cuivre, de zinc, de manganèse, d'alumine, de magnésie et de chaux. Pour le débarrasser du cuivre, on met dans sa dissolution des lames de fer qui précipitent le cuivre. Il est fort difficile de séparer les autres sels, qui sont presque tous isomorphes avec le sulfate de protoxide de fer.

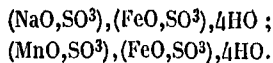
Usages.

Le sulfate de fer est employé pour produire l'acide sulfurique de Nordhausen et le colcothar. Il sert à monter les cuves d'indigo et à précipiter l'or de ses dissolutions; il entre dans la préparation des fonds noirs en teinture et dans celle de beaucoup de mordants et de couleurs ferrugineuses; il est employé dans la fabrication du bleu de Prusse.

Le sulfate de fer se combine directement avec plusieurs autres sulfates, et particulièrement avec le sulfate de potasse, le sulfate de soude, le sulfate d'ammoniaque et le sulfate de protoxide de manganèse. Ces sels doubles sont formés d'équivalents égaux de chacun des deux sulfates.

Le sulfate de fer et de potasse a pour formule : $(\text{KO}, \text{SO}^3), (\text{FeO}, \text{SO}^3), 6\text{HO}$. Il est isomorphe avec les sels doubles formés par la combinaison du sulfate de potasse avec les sulfates de magnésie, de zinc, de cobalt, de nickel et de protoxide de manganèse. Il cristallise avec 4 équivalents d'eau lorsqu'il se dépose d'une liqueur qui contient de l'acide sulfurique en excès.

Les sulfates doubles de fer et de soude, de fer et de manganèse, sont représentés par les formules suivantes :



SULFATE DE SESQUI-OXIDE DE FER. $\text{Fe}^2\text{O}^3, (\text{SO}^3)^3, 9\text{HO}$.

Ce sel est soluble dans l'eau, mais s'y dissout lentement lorsqu'il a été desséché; d'après M. Barreswill, l'intervention d'une très petite quantité de sulfate de protoxide de fer, hâte beaucoup la dissolution du sulfate de peroxide. Il se décompose par la chaleur et donne de l'acide sulfurique anhydre; en traitant de la fabrication de l'acide de Nordhausen, nous avons dit que l'on expose à l'air le sulfate de protoxide de fer, afin de le

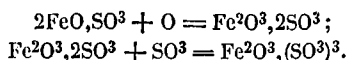
transformer en sulfate de sesqui-oxide, qui produit par la calcination, plus d'acide sulfurique que le sulfate de protoxide.

D'après M. Scheerer, une dissolution de sulfate de sesqui-oxide de fer se décompose par une longue ébullition, et donne un sous-sel hydraté.

M. Soubeiran a examiné l'action des carbonates alcalins sur les sels de fer au maximum, et en particulier sur le sulfate neutre de sesqui-oxide de fer. Quand on verse goutte à goutte un carbonate alcalin dans une dissolution de ce sel, il se forme un précipité qui paraît être un carbonate de peroxide de fer; mais ce précipité se redissout presque aussitôt avec une vive effervescence, et la liqueur prend une teinte foncée; au bout de peu de temps, il se fait un précipité jaune qui a pour composition : $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^3, \text{SO}^3, 6\text{HO}$. Une nouvelle addition de carbonate alcalin précipite un sel basique formé de 3 équivalents de sulfate tribasique, et de 2 équivalents d'hydrate de sesqui-oxide contenant 3 équivalents d'eau; et enfin ce dernier composé est changé en hydrate de sesqui-oxide de fer par un excès de carbonate alcalin.

On obtient le sulfate de sesqui-oxide de fer en traitant le colcothar par l'acide sulfurique concentré, et en évaporant la liqueur jusqu'à siccité, pour chasser l'excès d'acide.

On le prépare plus souvent en dissolvant dans l'eau du sulfate de protoxide de fer, et le suroxidant par un léger excès d'acide azotique. La liqueur évaporée avec de l'acide sulfurique laisse un résidu d'un blanc jaunâtre, qu'on chauffe dans une capsule de porcelaine ou de platine jusqu'à ce qu'il ne répande plus de vapeurs d'acide sulfurique. Les formules suivantes indiquent que lorsqu'on suroxyde 2 équivalents de sulfate de protoxide de fer, il faut ajouter un équivalent d'acide sulfurique pour obtenir un sulfate de sesqui-oxide de fer neutre :



Cette observation n'est pas particulière au sulfate de fer; elle s'applique à tous les sels de protoxide de fer; et l'on peut dire, d'une manière générale, que l'addition d'une nouvelle quantité d'oxygène à un sel de protoxide de fer, nécessite une nouvelle quantité d'acide pour que le sel de sesqui-oxide soit neutre comme le premier.

Il existe au Chili un sulfate de sesqui-oxide de fer naturel qui, d'après M. H. Rose, a pour formule : $\text{Fe}^2\text{O}^3, (\text{SO}^3)^3, 9\text{HO}$, et qui est identique avec le sel neutre qu'on prépare artificiellement.

SULFATE DE PEROXIDE DE FER BASIQUE.

Nous signalerons plusieurs sulfates de peroxide de fer basique.

1° Un sel obtenu par M. Maus en faisant digérer du sel neutre avec un

II.

22

excès d'hydrate de peroxide de fer ; il a pour formule : $\text{Fe}^2\text{O}^3, 2\text{SO}^3$;

2° Un sel basique, obtenu par M. Soubeiran en faisant bouillir une dissolution de sous-sulfate de potasse et de fer ; il a pour composition : $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{SO}^3$;

3° Le dépôt ocreux qui se forme lorsqu'on abandonne à l'air une dissolution de sulfate de protoxide de fer ; ce sel a pour formule : $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^2, \text{SO}^3$. On obtient le même sel en précipitant d'une manière incomplète, par un alcali, le sulfate neutre de sesqui-oxide de fer ;

4° Le précipité qui se forme lorsqu'on fait bouillir une dissolution de sulfate neutre de sesqui-oxide de fer, et qui a pour formule : $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^3, \text{SO}^3$.

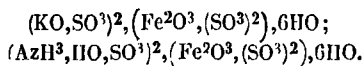
L'acide sulfurique paraît se combiner encore en d'autres proportions avec le sesqui-oxide de fer pour former des sels basiques.

Le sous-sulfate de peroxide de fer, $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^2, \text{SO}^3$, est employé en peinture sur verre et sur porcelaine.

ALUN DE FER.

Le sulfate de sesqui-oxide de fer forme avec le sulfate de potasse ou avec le sulfate d'ammoniaque des aluns de fer qui correspondent par leur composition à l'alun ordinaire. On peut produire directement ces aluns en mêlant dans des liqueurs chaudes et concentrées des équivalents égaux des sels qui les constituent. On obtient des octaèdres volumineux, incolores ou légèrement rosés, qu'on distingue des autres aluns parce que l'ammoniaque en sépare de l'hydrate jaune de sesqui-oxide de fer, et que le cyanoferrure de potassium produit dans leur dissolution un précipité abondant de bleu de Prusse.

On peut, d'après M. Maus, former des aluns de fer basiques en ajoutant à une dissolution neutre de sulfate de sesqui-oxide de fer de la potasse ou de l'ammoniaque, jusqu'à ce que le précipité ne se dissolve plus ; en faisant évaporer les liqueurs, on obtient des sels qui sont représentés par les formules suivantes :



SULFATE DE FER FORMÉ PAR L'OXIDE MAGNÉTIQUE.

Ce sel prend naissance lorsqu'on abandonne à l'air une dissolution de sulfate de protoxide de fer, ou qu'on dissout dans de l'acide sulfurique de l'oxide magnétique hydraté.

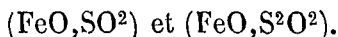
Il est d'un jaune rougeâtre assez foncé ; lorsqu'on le traite par de la potasse, il donne un précipité vert foncé d'oxide magnétique, et non un mélange de protoxide et de sesqui-oxide de fer ; ce qui semble prouver qu'il contient bien un oxide de fer particulier.

Les sulfates de protoxide et de sesqui-oxide de fer peuvent se combiner entre eux en plusieurs proportions. M. Abich a décrit un sulfate de fer qui a pour formule $(\text{FeO}, \text{SO}_3)^3, (\text{Fe}_2\text{O}_3, (\text{SO}_3)^3)^2, 4\text{HO}$.

M. Barreswil a obtenu le même composé en traitant à une basse température par de l'acide sulfurique concentré, une dissolution contenant 3 équivalents de sulfate de protoxide de fer et 2 équivalents de sulfate de sesqui-oxide. Il se forme un précipité de couleur bleue qui est d'une grande instabilité. Dans ce sel de fer, le protoxide et le sesqui-oxide de fer se trouvent dans le même rapport que les deux cyanures de fer dans le bleu de Prusse.

M. Berzélius a trouvé dans le minerai de cuivre de Fahlun de petits cristaux rouges, qui sont formés de $((\text{FeO})^3, (\text{SO}^3)^2), ((\text{Fe}_2\text{O}^3)^3, (\text{SO}^3)^6), 36\text{HO}$.

SULFITE ET HYPOSULFITE DE PROTOXIDE DE FER.



Le fer se dissout rapidement dans l'acide sulfureux étendu d'eau, sans dégager de gaz. MM. Fordos et Gélis, qui ont étudié cette réaction, ont fait voir que, si on opère à l'abri de l'air, on obtient un sulfite et un hyposulfite de protoxide de fer; mais sous l'influence de l'air, l'hyposulfite se transforme en tétrathionate de fer; ce dernier sel peut se dédoubler ensuite en sulfate de fer, en soufre et en acide sulfureux.

CARBONATE DE FER. FeO, CO^2 .

Le carbonate de protoxide de fer est insoluble dans l'eau; on peut le préparer par double décomposition en traitant un sel de protoxide de fer par un carbonate alcalin. Il est d'un blanc jaunâtre, et se transforme à l'air en hydrate de sesqui-oxide de fer.

Le carbonate de fer est soluble dans l'eau à la faveur de l'acide carbonique. La plupart des eaux ferrugineuses contiennent du carbonate de fer dissous dans de l'acide carbonique.

On trouve le carbonate de fer dans la nature. Il est souvent cristallisé en rhomboédres, et porte le nom de *fer spathique*. Il est mélangé ordinairement à des carbonates de manganèse, de magnésie et de chaux.

Le carbonate de fer est considéré comme un minerai de fer d'excellente qualité. Il existe en rognons ou en amas au milieu des terrains houillers. Il constitue presque tous les minerais de fer que l'on exploite en Angleterre.

Les cristaux de fer spathique présentent la propriété singulière de n'être attaqués qu'avec une extrême lenteur par les acides, même con-

centrés. La chaleur les décompose, dégage un mélange d'oxide de carbone et d'acide carbonique, et laisse un oxide de fer intermédiaire.

CARBONATE DE PEROXIDE DE FER.

L'existence de ce sel est douteuse; ou du moins le carbonate de peroxide de fer présente une grande instabilité; lorsqu'on verse un carbonate alcalin dans un sel de sesqui-oxide de fer, il se forme presque aussitôt un précipité d'hydrate de sesqui-oxide de fer, et il se dégage de l'acide carbonique.

Cependant le carbonate de sesqui-oxide de fer forme des sels doubles assez stables avec les carbonates alcalins. Les bicarbonates de potasse et de soude dissolvent l'hydrate de sesqui-oxide de fer en donnant des dissolutions rouges que l'ébullition ne décompose pas, et dont on ne sépare le peroxide de fer que par les alcalis caustiques. L'azotate de peroxide de fer mêlé à un excès de carbonate de potasse produit une liqueur rouge foncée, dans laquelle on peut supposer l'existence d'un carbonate double de sesqui-oxide de fer et de potasse.

PHOSPHATES DE FER.

PHOSPHATE NEUTRE DE PROTOXIDE DE FER. $(\text{FeO})^2, \text{HO}, \text{PhO}^5$.

On obtient ce sel sous la forme d'une poudre blanche et demi-transparente, en précipitant un sel de protoxide de fer par le phosphate de soude neutre, et en filtrant la liqueur avant que tout le protoxide de fer soit précipité; ce sel reste sur le filtre; la liqueur claire, abandonnée au contact de l'air, laisse déposer un précipité qui prend rapidement une teinte d'un gris bleuâtre, et dont la composition n'a pas encore été déterminée.

Le sous-phosphate $(\text{FeO})^3, \text{PhO}^5$, se prépare en versant goutte à goutte une solution de sous-phosphate de soude $(\text{NaO})^3, \text{PhO}^5$ dans un sel de fer au minimum. Il bleuit rapidement à l'air, et s'y change en un sous-phosphate double de protoxide et de sesqui-oxide de fer.

PHOSPHATES DE SESQUI-OXIDE DE FER.

Il existe un phosphate neutre et plusieurs phosphates basiques de sesqui-oxide de fer.

Le précipité blanc, insoluble, inaltérable à l'air, qui se produit en versant un phosphate soluble dans un sel de peroxide de fer, est basique et a pour formule: $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{PhO}^5, 4\text{HO}$. Chauffé au rouge, il se déshydrate et devient brun.

Ce sel se rencontre dans certains minerais de fer, dont il altère la qualité; le phosphore qu'il contient est réduit par le charbon, et passe dans la fonte et dans le fer qu'il rend cassants.

ARSÉNIATES DE FER.

ARSÉNIATE NEUTRE DE PROTOXIDE DE FER. $(\text{FeO})^2, \text{AsO}^5$.

On obtient ce sel en décomposant un arséniate soluble par un sel de fer au minimum. Il est blanc, mais passe rapidement au vert sale, en s'oxidant au contact de l'air. L'oxidation s'arrête, comme pour le phosphate, lorsque l'oxide s'est changé en oxide magnétique. L'arséniate de protoxide de fer, chauffé au rouge, se décompose en acide arsénieux qui se sublime, et en arséniate basique de sesqui-oxide de fer.

ARSÉNIATES DE PEROXIDE DE FER.

L'arséniate de peroxide de fer, $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^2, (\text{AsO}^5)^3, 12\text{HO}$, est une poudre blanche, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides, qu'on obtient par double décomposition. Il est soluble dans l'ammoniaque et produit une liqueur rouge.

On trouve dans la nature plusieurs arséniates basiques.

ARSENITES DE FER.

Lorsqu'on agite une dissolution d'acide arsénieux avec de l'hydrate de sesqui-oxide de fer récemment précipité, cet acide se combine avec le sesqui-oxide, et forme un sous-sel insoluble; il ne reste plus dans la liqueur aucune trace d'acide arsénieux. C'est sur cette propriété qu'est fondé l'emploi de l'hydrate de sesqui-oxide de fer comme contre-poison de l'acide arsénieux.

L'arsénite de protoxide de fer est blanc; il jaunit rapidement au contact de l'air; il est soluble dans l'ammoniaque.

BORATE DE PROTOXIDE DE FER.

L'acide borique a peu d'affinité pour les oxides de fer. Quand on verse du borax dans un sel de fer au minimum, il se forme un précipité qui paraît avoir pour formule $(\text{FeO})^2, \text{BO}^6$; mais ce précipité se décompose pendant les lavages, et l'eau lui enlève de l'acide borique.

BORATE DE SESQUI-OXIDE DE FER.

Ce sel se présente avec l'aspect d'une poudre jaune, insoluble, qui brunit par la calcination, et se vitrifie à une température d'un rouge vif.

On l'obtient par double décomposition en précipitant le borax par un sel de fer au maximum.

SILICATES DE FER.

Le silicate de protoxide de fer, $(\text{FeO})^3, \text{SiO}^3$, se forme pendant l'affinage du fer. Il est très fusible, attaquable par les acides, et se présente tantôt en masses amorphes, tantôt en cristaux gris, dont l'éclat est métallique.

On trouve quelquefois dans l'intérieur des laves volcaniques un silicate de fer $(\text{FeO})^3, 2\text{SiO}^3$ d'un blanc grisâtre qui noircit rapidement au contact de l'air en absorbant à la fois l'oxygène et l'humidité, et se transforme en un autre silicate qui a pour formule : $(\text{FeO}, \text{SiO}^3), (\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{SiO}^3), 6\text{HO}$. Ce sel a la même composition que l'*hisingérite* des minéralogistes ; il est beaucoup moins fusible que le silicate tribasique, et se forme quelquefois dans les hauts-fourneaux.

M. Mulder a analysé la matière d'un gris-blanc, connue sous le nom d'*arbre de Mars*, qui entoure au bout de peu de temps un cristal de sulfate de fer plongé dans la liqueur des cailloux (mélange de silicate et de carbonate de potasse). Il a trouvé que cette espèce de végétation était formée de carbonate de potasse uni à du silicate basique de protoxide de fer, et avait pour composition : $(\text{KO}, \text{CO}^2), (\text{FeO})^6, \text{SiO}^3$.

Le silicate de sesqui-oxide de fer, $(\text{Fe}^2\text{O}^3), (\text{SiO}^3)^3, 11\text{O}$, ou *anthosidérite*, est un minéral fibreux, d'un aspect chatoyant, d'une densité de 3,98, plus dur que le feldspath, difficilement fusible.

La silice se trouve aussi combinée dans la nature tout à la fois avec le protoxide et le sesqui-oxide de fer.

Enfin, on peut préparer par fusion plusieurs silicates de protoxide et de sesqui-oxide de fer, et il existe dans le règne minéral des combinaisons doubles de silicates de sesqui-oxide de fer avec les silicates de chaux, de magnésie, de manganèse et de soude.

MINÉRAUX DE FER.

Le fer se trouve dans tous les terrains ; il forme un grand nombre d'espèces que l'on peut classer de la manière suivante :

FER MÉTALLIQUE	Fer météorique.					
MINÉRAUX OXIGÉNÉS	<table> <tr> <td rowspan="4" style="font-size: 3em; vertical-align: middle;">}</td> <td>Peroxide anhydre.</td> </tr> <tr> <td>Peroxide hydraté.</td> </tr> <tr> <td>Oxide magnétique.</td> </tr> <tr> <td>Franklinite.</td> </tr> </table>	}	Peroxide anhydre.	Peroxide hydraté.	Oxide magnétique.	Franklinite.
}	Peroxide anhydre.					
	Peroxide hydraté.					
	Oxide magnétique.					
	Franklinite.					

MINÉRAUX SULFURÉS ET TELLURÉS.	}	Pyrites jaunes et blanches.
		Pyrites magnétiques.
		Sulfates.
		Tellurures.
MINÉRAUX PHOSPHORÉS ET ARSÉNIÉS	}	Phosphates.
		Arséniure.
		Arséniosulfure.
		Arséniates.
MINÉRAUX SILICÉS.		Silicates très nombreux.
MINÉRAUX CARBONÉS.	}	Carbonates.
		Oxalate (humboldtite).
MINÉRAUX A ACIDES MÉTALLIQUES.	}	Chromites. .
		Tungstates.
		Tantalites et tantalates.
		Titanates.

Plusieurs de ces minéraux ont été déjà signalés ; mais nous avons maintenant à insister sur leurs propriétés minéralogiques et leur gisement.

FER NATIF.

Le fer natif est souvent mêlé à du quartz, à du graphite, et quelquefois à de l'acier naturel ; sa structure est quelquefois cristalline ; sa densité est de 6,71.

Le fer métallique qu'on trouve dans la nature se rencontre généralement dans les pierres météoriques ; tantôt il forme la masse entière de ces aérolithes, tantôt il s'y trouve seulement disséminé.

Les aérolithes contiennent toujours une proportion considérable de fer, et souvent du cobalt, du nickel, du chrome, du manganèse, de l'étain, du cuivre, du soufre, du carbone, du silicium, du phosphore, et une quantité très faible d'une substance particulière, que M. Berzélius est porté à considérer comme un nouveau corps simple.

Le fer natif en masse présente quelquefois la malléabilité, la ténacité, et même l'aspect du fer ordinaire. On a constaté sa présence dans plusieurs localités.

On en a trouvé une masse du poids de 1500 kilogrammes à Olumpa, près de San-Yago, où elle est enfoncée dans une terre argileuse. M. de Humboldt a rencontré des masses de fer natif également très considérables au Pérou et au Brésil.

Les Maures ont exploité pendant longtemps au Sénégal une immense masse de fer, qui n'avait besoin que d'être forgée.

On a trouvé à Aken, près de Magdebourg, sous les pavés de la ville, une masse de fer pesant 80 kil., et qui avait les qualités de l'acier.

Nous donnerons ici la composition de quelques unes des masses de fer trouvées à la surface de la terre, et regardées comme étant dues à des phénomènes astronomiques : on remarquera que tous ces fers contiennent une quantité plus ou moins considérable de nickel.

	Fer.	Nickel.	Chrome	Soufre.	Silice.	Magnésie.
Fer de Sibérie, par Klaproth. .	98,6	1,20	»	»	»	»
Fer de Sibérie, par M. Berzélius.	89,27	10,73	»	»	»	»
Fer de Brahim, par Laugier. . .	91,50	1,50	0,50	1,00	3	2,00
Fer de Hrasina, par Holger . . .	88,16	11,84	»	»	»	»
Fer de Santa-Rosa, par M. Bous- singault.	91,40	8,59	»	»	»	»
Fer du Cap, par Wehrle	89,27	10,73	»	»	»	»
Fer de Grasse, par M. le duc de Luynes.	87,63	17,37	»	»	»	»

Les phénomènes astronomiques déterminent également la projection de certaines pierres, qui portent les noms de *pierres météoriques*, *aérolithes*, *bolides*, *pierres tombées du ciel*, *météorites*.

Ces pierres ont en général un aspect grisâtre, et sont recouvertes d'une écorce ou croûte noire, ordinairement vitreuse et luisante; elles ont la texture d'une roche granitoïde; M. Gustave Rose a pu retirer des météorites, par des moyens mécaniques, des cristaux de pyroxène, de labrador, de fer sulfuré magnétique, de fer natif, etc. M. Dufrenoy a divisé les météorites en deux classes : la première comprend les pierres alumineuses; la seconde est formée par les pierres météoriques non alumineuses.

Nous donnerons la composition de quelques unes de ces pierres.

Pierre météorique alumineuse tombée à Juvenas et analysée par Laugier.

Silice	40,0	Oxide de manganèse.	6,5
Alumine	10,4	Potasse	0,2
Magnésie	0,8	Soufre.	0,5
Chaux.	9,2	Chrome.	1,0
Oxide de fer	23,5	Cendre.	0,1

Pierre météorique non alumineuse tombée à l'Aigle, analysée par Vauquelin.

Silice	54	Oxide de fer.	36
Magnésie	9	Oxide de nickel.	3
Chaux	1		

Pierre météorique alumineuse tombée à Château-Renard, analysée par M. Dufrénoy.

Silice.	30,13	Potasse.	0,27
Alumine.	3,82	Soude.	0,86
Magnésic.	38,13	Soufre.	0,36
Chaux.	0,14	Fer.	7,70
Oxide de fer.	29,44	Nickel.	1,55
Oxide de manganèse	traces.		

Pierre météorique non alumineuse tombée à Erxleben, analysée par Stromeyer.

Silice	36,32	Alumine.	1,60
Magnésic.	23,58	Soude	0,74
Chaux.	4,93	Soufre.	2,95
Oxide de fer.	5,58	Fer	24,42
Oxide de manganèse.	0,71	Nickel.	1,58
Oxide de chrome	0,25		

On a signalé récemment la présence du brome dans une aérolithe.

PEROXIDE DE FER ANHYDRE.

Le peroxide de fer anhydre constitue plusieurs minéraux de fer, dont nous ferons connaître les principales propriétés.

Fer oligiste métalloïde.

Ses cristaux dérivent d'un rhomboèdre très voisin du cube. Sa densité est de 5,22. Il est presque toujours légèrement magnétique, ce qui tient à la présence de traces d'oxide de fer intermédiaire. On cite dans l'île d'Elbe un gisement très considérable de fer oligiste. Cet oxide se trouve aussi à Framont, dans les Vosges.

Le fer oligiste constitue des dépôts plus ou moins considérables dans les terrains de cristallisation et de transition. Il forme quelquefois des montagnes entières, des amas et des filons puissants. Il est abondant en France, en Allemagne, en Russie, etc. Il constitue un minerai de fer de bonne qualité.

Fer oligiste spéculaire.

On désigne sous ce nom des cristaux de peroxide de fer que l'on recueille près des volcans, et qui par leur éclat et leurs reflets forment de véritables miroirs métalliques.

Fer oligiste micacé.

Il cristallise en tables hexagonales, douées d'un grand éclat métallique. Il est divisible en petites paillettes translucides; sa densité est de 5,25.

Hématite rouge.

L'hématite rouge est en masses mamelonnées fibreuses, d'un rouge sombre, métalliques à la surface, très dures. Elle est employée, à cause de sa dureté, pour faire des brunissoirs.

La densité de l'hématite est environ de 5,0 ; elle est souvent mélangée d'oxide de manganèse ; alors elle devient presque noire.

Fer oxidé rouge compacte.

Cet oxide est en grains sphériques et arrondis, à cassure fibreuse ; sa poussière est rouge. Cette variété est souvent mélangée d'oxide de manganèse et d'hydrate de peroxide de fer.

La sanguine, que l'on emploie pour faire des crayons rouges, est du fer oxidé rouge terreux : cet oxide colore les grès auxquels on a donné le nom de *grès rouge*. Le fer oxidé rouge compacte a le même gisement que le fer oligiste ; on le trouve quelquefois en couches dans les terrains secondaires (Gard et Ardèche).

PEROXIDE HYDRATÉ. — FER OXIDÉ HYDRATÉ.

Cet oxide se trouve dans tous les terrains, il est beaucoup plus répandu que l'oxide anhydre.

Il est brun ou brun-jaunâtre ; sa poussière tirant sur le jaune le fait distinguer de l'oxide anhydre, dont la poussière est rouge ; sa densité est 3,922 ; il perd son eau par la calcination et devient rouge. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique et même dans l'acide oxalique. On le trouve très rarement cristallisé, en cube ou en octaèdre. Cette forme cristalline doit être considérée comme une épigénie provenant de la décomposition de la pyrite jaune FeS_2 , sous l'influence des agents atmosphériques.

L'hydrate de peroxide de fer est le plus abondant de tous les minerais de fer ; il alimente plus des trois quarts des hauts-fourneaux de France.

Il existe dans plusieurs formations, mais principalement dans le calcaire oolitique et dans une formation plus nouvelle que ces calcaires.

Dans la formation oolitique, les minerais de fer sont stratifiés avec les argiles et les bancs calcaires ; ces minerais ne sont jamais riches, et donnent presque toujours une mauvaise fonte, parce qu'ils contiennent de l'acide phosphorique.

Les minerais granulaires de la formation plus moderne, se trouvent dans des crevasses ou en bancs horizontaux qui alternent avec les argiles, les sables quartzeux et les grès. Ils sont rarement calcaires.

On a considéré pendant longtemps les minerais granulaires anhydres ou hydratés comme des *minerais d'alluvion*, parce qu'on pensait qu'ils avaient éprouvé un transport pendant lequel ils s'étaient arrondis ; mais

il est bien démontré maintenant que ces minerais n'ont pas été roulés, et qu'ils se sont formés par des dépôts successifs autour d'un noyau de quartz ou d'argile.

Ces minerais contiennent depuis 40 jusqu'à 85 p. 0/0 de peroxide de fer. La quantité d'eau s'élève de 10 à 15 p. 0/0 ; ils contiennent quelquefois jusqu'à 15 p. 0/0 de peroxide de manganèse, et en outre de la silice et de l'alumine.

On distingue dans l'espèce *oxide de fer hydraté*, les variétés suivantes.

Hématite brune.

Ce minerai est analogue, sauf la couleur, à l'hématite rouge; il se trouve en concrétions sous la forme de stalactites et de rognons; il est d'un brun-noirâtre. Il forme des filons puissants dans les terrains anciens et dans les terrains de transition : les Pyrénées offrent de beaux gisements d'hématite brune.

Fer oxidé géodique. — Oélite.

Ce minerai constitue des rognons, des boules informes. Le centre de ces boules est souvent occupé par un noyau d'argile endurci par un ciment ferrugineux.

La formation de ce corps est sans doute due à des infiltrations ferrugineuses qui ont déposé du peroxide de fer hydraté autour d'une certaine quantité d'argile qui, en se desséchant, a formé un noyau mobile.

Mineral de fer en grains.

Ce minerai est en petits grains sphériques, composés ordinairement de couches concentriques.

Les minerais en grains forment la richesse en fer des départements du centre de la France. Ils appartiennent aux terrains tertiaires moyens, qui recouvrent les plateaux de calcaire jurassique et de la craie; on les désigne improprement sous le nom de *minerais d'alluvion*.

Mineral de fer oolithique.

Ce minerai se compose de grains très petits, soudés ordinairement ensemble, et constituant des roches que l'on a désignées sous le nom d'oolithes, en les comparant aux œufs de poisson. Il est formé en grande partie d'hydrate de peroxide de fer mélangé à une certaine quantité de silicate et d'aluminate de fer.

OXIDE MAGNÉTIQUE, FER OXIDULÉ.

Cet oxide forme souvent des couches très épaisses dans les terrains anciens, il est presque toujours accompagné de roches talqueuses, serpentineuses et amphiboliques.

Lorsqu'il est pur, il est noir-grisâtre, magnétique, et le plus souvent

magnéti-polaire. Sa densité est de 5,09 ; il cristallise en octaèdres ; il est faiblement attaqué par l'acide azotique, mais se dissout très facilement dans l'acide chlorhydrique et l'eau régale.

Lorsqu'il est pur comme celui que l'on trouve en Suède, il contient 31 p. 0/0 de protoxide de fer et 69 de peroxide de fer.

Franklinite.

Ce corps ressemble beaucoup à l'oxide magnétique ; il est ordinairement en masses amorphes, présentant quelques faces cristallines qui appartiennent à un octaèdre régulier. Il est magnétique, mais non magnéti-polaire, il présente la composition suivante :

Peroxide de fer	= 66
Oxide rouge de manganèse	= 16
Oxide de zinc	= 17
Total	99

SULFURES DE FER.

Le fer et le soufre présentent des combinaisons naturelles qui ont été décrites avec détail à l'article *Sulfures de fer*. On distingue principalement le fer *sulfuré jaune* (*pyrite jaune*), et la *pyrite magnétique*.

PHOSPHATES DE FER.

Il existe plusieurs phosphates de fer natifs, ces minéraux sont ordinairement à base de protoxide : on en cite cependant qui contiennent du peroxide de fer ; il ne sont jamais exploités.

SILICATES DE FER.

Le protoxide et le peroxide de fer, seuls ou associés à d'autres bases, forment avec la silice des minéraux très différents, parmi lesquels on distingue la *chloropale*, les *grenats*, etc.

CARBONATE DE FER.

On distingue deux variétés principales de fer carbonaté : le *fer carbonaté cristallin* ou *fer spathique*, et le *fer carbonaté compacte*.

FER SPATHIQUE.

Ce corps n'existe que dans les terrains primitifs et de transition (Isère, Styrie, Westphalie) ; il est d'un blanc-jaunâtre ; il cristallise en rhomboèdres. Sa densité est de 3,8. Le carbonate de fer contient toujours des carbonates de manganèse et de magnésie ; il n'est pas attaqué par l'acide acétique, et se dissout lentement dans les acides chlorhydrique, sulfurique et azotique.

Ce sel est décomposé par la chaleur blanche. Il s'altère lentement à l'air à la température ordinaire, et se transforme en peroxide sans changer de forme; l'acide carbonique, qu'abandonne spontanément le carbonate de fer, se porte sur le carbonate neutre de magnésie qui se transforme en bicarbonate de magnésie soluble dans l'eau. Les fers spathiques qui sont arrivés à cet état de décomposition portent le nom de *mines douces*; elles sont très recherchées, parce qu'elles donnent du fer de très bonne qualité.

FER CARBONATÉ COMPACTE ET ARGILEUX.

Ce minéral, plus spécialement connu sous le nom de *fer carbonaté lithoïde* ou de *fer carbonaté des houillères*, se trouve principalement dans les terrains de grès houiller; il existe aussi dans les terrains houillers calcaires; il forme tantôt des couches minces et bien réglées, tantôt des rognons de toutes grosseurs disséminés dans la houille et les argiles qui l'accompagnent.

Il est compacte, gris-noirâtre; il est souvent pénétré d'argile bitumineuse et de houille, et contient des phosphates de chaux et de fer, des pyrites, et quelquefois de la blende.

Le minerai en rognons est beaucoup plus pur et plus riche en fer que le minerai en couches.

Quoique le fer carbonaté lithoïde donne du fer de moindre qualité que le fer spathique, cependant il devient un minerai très précieux lorsqu'il se trouve avec abondance dans un bassin houiller. C'est à cette réunion de minerai et du combustible sur la plupart des bassins houillers, qu'il faut attribuer l'immense développement que la fabrication du fer a pris en Angleterre; malheureusement en France le fer carbonaté lithoïde est très rare dans les terrains houillers.

MÉTALLURGIE DU FER.

On donne le nom de *minerai de fer* à toute substance contenant assez de fer pour que son exploitation puisse être faite industriellement. Comme de petites quantités de phosphore, de soufre ou d'arsenic, ôtent au fer toute sa ténacité, on rejette les minerais dans lesquels le fer est uni à l'un ou l'autre de ces corps.

Les seuls minerais exploités sont :

L'oxide de fer magnétique;

Le peroxide de fer anhydre ou fer oligiste;

L'hydrate de peroxide de fer;

Le carbonate de protoxide de fer (fer spathique ou fer carbonaté des houillères).

Tous ces corps soumis à la calcination, en présence de l'air, sont rame-

nés à l'état de sesqui-oxide de fer : aussi peut-on dire que c'est en général du sesqui-oxide de fer que l'on retire le fer.

Le métallurgiste divise les minerais de fer en deux espèces principales : *en mines terreuses*, et en *mines en roches*. Les premières sont formées par de l'hydrate de peroxide de fer. Les secondes comprennent toutes les autres espèces.

On emploie le charbon pour réduire le peroxide de fer.

Les procédés d'extraction varient suivant l'état de pureté du minerai que l'on se propose d'exploiter.

Supposons, en effet, que l'on ait à traiter un minerai riche et très pur ; en le chauffant même à une température peu élevée avec un excès de charbon, on devra le réduire en fer. C'est le procédé qui est encore en usage dans les *forges catalanes*

Si le minerai n'est pas pur, et qu'il contienne du carbonate de chaux, de la silice, et d'autres matières étrangères, le fer qu'il donnerait, si on le chauffait avec du charbon dans une forge catalane, se trouverait disséminé dans la masse, sans que l'ouvrier pût le rassembler. On a recours alors à une réduction suivie d'un fondage général ; on détermine la fusion de la gangue et celle du métal, qui passe à l'état de fonte en s'unissant au carbone.

Le procédé dans lequel toutes les parties du minerai entrent en fusion porte le nom de *Procédé des hauts-fourneaux*.

Avant de traiter un minerai par la méthode catalane ou par celle des hauts-fourneaux, on doit le soumettre à une série d'opérations qui constituent la *préparation des minerais*.

Préparation des minerais.

Les mines terreuses ne sont pas soumises au grillage ; on se contente de les laver à la pelle, dans un courant d'eau, ou *au patouillet*.

Le patouillet se compose d'une caisse en bois ou en fonte, dont le fond est courbe. Un arbre, mis en mouvement par une roue hydraulique et garnie d'anses en fer, agite le minerai au milieu de l'eau qui se renouvelle continuellement. Quand le lavage est terminé, on ouvre un des côtés de la caisse ; l'eau qui a servi au lavage s'écoule aussitôt.

Les mines en roches sont souvent grillées. Cette opération a pour but de rendre le minerai moins dur, plus poreux et plus facile à réduire, et d'expulser l'eau et l'acide carbonique qu'il renferme.

On peut exécuter le grillage en tas à l'air libre, ou dans des enceintes de maçonnerie, ou bien dans des fours continus semblables aux fours à chaux.

MÉTHODE CATALANE.

La méthode catalane a pour résultat de donner immédiatement le fer, sans passer par la fonte.

Le minerai n'est soumis à la réduction qu'après avoir été préalablement grillé.

Il ne peut pas se former de fonte dans le procédé catalan, à cause de la présence du protoxide de fer qui se trouve en grande proportion dans la scorie. Quand on ajoute des minerais très manganésifères dans le foyer, les scories deviennent riches en manganèse, pauvres en fer, et il se produit alors de l'acier naturel en proportion très notable.

Dans la méthode catalane, la silice contenue dans la gangue, produit avec l'oxide de fer un silicate de fer fusible, qui constitue les scories. On perd ainsi une grande quantité d'oxide de fer, et 100 p. de minerai donnent en moyenne 33 p. 100 de fer métallique.

Les fourneaux dans lesquels s'opère la réduction sont des creusets rectangulaires, tapissés de plaques de fonte épaisses, dont le fond est formé d'une pierre de grès réfractaire (pl. 25, fig. 1 et 2).

Pour rendre la combustion énergique, on fait arriver, au moyen d'une tuyère en cuivre, un courant d'air dans le creuset.

La machine soufflante que l'on emploie se compose d'une conduite percée de trous, dans laquelle l'eau tombe avec rapidité, et entraîne dans sa chute une certaine quantité d'air, qui est ensuite repoussée par l'eau dans l'intérieur du creuset. Le combustible est généralement le charbon de bois.

On commence par introduire dans le creuset du charbon incandescent, jusqu'au dessus de la tuyère, et l'on divise le creuset en deux parties au moyen d'une plaque de fonte. D'un côté l'on place le minerai, et de l'autre le charbon. Le combustible est toujours mis du côté de la tuyère. Lorsque le creuset est chargé on retire la plaque de fonte, qui avait pour but d'empêcher le mélange du minerai et du charbon.

Lorsque le chargement est fait, on donne le vent d'abord avec précaution, et ensuite aussi fort que possible.

L'ouvrier doit alors remuer la masse avec un crochet; à un certain moment de l'opération il laisse écouler les scories, et lorsqu'il juge que la réduction est complète, il ramasse les grumeaux de fer disséminés dans la masse agglutinée, en forme une masse appelée *loupe*, qu'il enlève et qu'il porte sous un lourd marteau que l'on nomme *marteau frontal*. Là, le fer est battu à coups de marteau, puis divisé au moyen de forts couteaux en *lopins*, qui sont forgés et étirés en barres.

Le procédé des forges catalanes donne du fer nerveux de bonne qualité; mais il ne peut s'appliquer qu'aux minerais purs et très riches. Le

fer que l'on obtient ainsi est souvent mélangé de petits grains d'acier qui l'empêchent d'être laminé facilement.

Nous décrirons maintenant le procédé des hauts-fourneaux dans lequel le fer est réduit en fonte, et qui permet l'exploitation des minerais même très pauvres.

FABRICATION DE LA FONTE.

Le traitement des minerais de fer dans les hauts-fourneaux exige un fondage complet : le fer réduit s'unit au carbone, et produit de la fonte qui est fusible; les différentes substances qui forment la gangue doivent elles-mêmes entrer en fusion pour donner naissance au *laitier*.

Lorsque la gangue d'un minerai est argileuse, on y ajoute pour la faire entrer en fusion une certaine quantité de carbonate de chaux que les ouvriers appellent *castine*, et qui forme avec la silice un silicate d'alumine et de chaux fusible à la température élevée du haut-fourneau.

Si la gangue est calcaire, on mélange le minerai avec une substance siliceuse que l'on nomme *erbue*.

Les fourneaux dans lesquels se produit la fonte portent le nom de *hauts-fourneaux*.

Ils sont garnis dans leur intérieur de briques réfractaires ou de pierres en grès pouvant supporter une température très élevée sans entrer en fusion.

Leur forme est celle de deux troncs de cône opposés base à base, réunis au moyen d'une courbure douce, pour éviter dans l'intérieur du fourneau les angles rentrants qui nuiraient à la marche de la flamme ou à celle des minerais; souvent aussi les deux cônes sont opposés base à base, sans courbure douce au raccordement (pl. 26, fig. 1).

Le tirage d'un fourneau ordinaire serait tout à fait insuffisant pour produire dans le haut-fourneau la température qui doit déterminer la fusion du laitier et de la fonte; on y fait arriver le vent d'une, deux ou trois tuyères à la fois, qui sont alimentées par une machine soufflante mue par une roue hydraulique ou une machine à vapeur.

Un haut-fourneau se compose de différentes parties qui ont toutes un nom particulier.

On appelle *gueulard* l'ouverture supérieure du haut-fourneau AB, qui est circulaire; c'est par le gueulard que se charge le fourneau, et que l'on introduit des couches alternatives de minerai, de combustible et de fondant.

Dans la partie BC, que l'on nomme *cuve*, l'oxide de fer est réduit, par l'oxide de carbone; aussi a-t-on donné à la cuve la forme d'un tronc de cône dont la base est en bas, parce qu'elle resserre les gaz de la colonne gazeuse ascendante, les force à un contact plus intime et plus prolongé

avec le minerai, et favorise ainsi l'action réductrice de l'oxide de carbone sur l'oxide de fer.

CD représente *le ventre du fourneau*.

L'espace DE est appelé *l'étalage* ou les *étalages*. C'est dans cette partie que commence la carbonisation du fer et la réduction par le charbon ; le contact du gaz avec les matières solides de la colonne descendante n'étant plus aussi nécessaire que dans la cuve, on comprend l'évasement de l'étalage. La hauteur de la cuve est à celle des étalages comme $2 \frac{2}{3}$ ou $3 \frac{1}{5}$ est à 1.

C'est dans la partie EF, qui est presque cylindrique et que l'on nomme *ouvrage*, que la température est la plus élevée, et que la fonte et le laitier entrent en fusion, pour passer ensuite dans le *creuset* G.

Le recouvrement du creuset est soutenu par deux pièces de fonte qui portent les noms de *tympe* et de *tacret*.

L'ouverture du creuset est fermée par une forte pierre M, qui porte le nom de *dame*.

Au-dessus de la dame est une ouverture par laquelle s'écoule constamment le laitier sur un plan incliné MN.

A côté de la dame se trouve un canal qui va du fourneau au sol de l'atelier, et qui sert à conduire la fonte lorsqu'on fait la *coulée*. Pendant la réduction, le *trou de coulée* est fermé par un tampon d'argile mélangée de poussier de charbon.

La fonte vient s'écouler dans des moules en sable, et forme une masse qui porte le nom de *gueuse* ; dès que la gueuse est coulée, l'ouvrier a soin de la recouvrir de sable pour rendre son refroidissement plus lent.

La tuyère est l'ouverture par laquelle l'air pénètre dans le fourneau ; elle se trouve au-dessus du creuset.

La tuyère n'est pas ordinairement dans la direction de la dame MN ; elle se trouve dans la direction perpendiculaire. C'est dans le cas assez rare où il y a trois tuyères qu'il en existe une alors dans la direction RO.

On donne le nom de *buse* à l'extrémité R du conduit d'air. Comme la buse doit supporter une température très élevée, on l'entoure souvent d'un canal dans lequel on détermine un courant d'eau froide : on peut alors l'exposer à une température d'un rouge-blanc sans qu'elle entre en fusion.

On ne coule la fonte que toutes les douze ou vingt-quatre heures ; ce temps varie avec la hauteur du fourneau et les dimensions du creuset.

L'enveloppe extérieure d'un haut-fourneau appelée *muraillement*, est traversée par des canaux destinés au dégagement de l'humidité, ce qui évite les fendillements dans la construction.

Le fourneau se charge par le haut ; on construit un chemin incliné qui sert à monter le minerai et le combustible sur la plate-forme. Souvent

aussi on adosse le fourneau à une hauteur, en ayant le soin de l'isoler du terrain pour éviter les infiltrations d'eau.

On pratique en général à la partie inférieure du haut-fourneau des canaux destinés à réunir les eaux.

La chemise du fourneau est construite en pierres ou en briques très réfractaires. Elle est séparée du muraillement extérieur par une couche de sable ou de scories qui empêche les pertes de chaleur, et permet aux parois de se dilater sans se fendre, parce qu'alors le sable se déplace.

La chemise du fourneau donne aussi la facilité de réparer l'intérieur du fourneau sans toucher au muraillement.

La hauteur des fourneaux varie avec la nature des combustibles que l'on emploie. Elle est de 6 à 12 mètres pour les fourneaux au charbon de bois, et peut aller jusqu'à 18 ou 20 mètres et souvent plus, pour les fourneaux qui sont alimentés par du coke.

Les combustibles généralement employés dans les hauts-fourneaux sont le charbon de bois, le coke et le bois. On donne la préférence au coke dans toutes les localités où la houille peut être obtenue à un prix peu élevé.

On a remplacé, il y a quelques années, dans les hauts-fourneaux l'air froid par de l'air chauffé de 150 à 300°. Cette substitution a été d'une grande importance dans la fabrication du fer. L'emploi de l'air chaud permet d'atteindre une température beaucoup plus élevée que celle qu'il serait possible de produire avec de l'air froid, et cette circonstance modifie de la manière la plus heureuse la marche du haut-fourneau. On conçoit, en effet, qu'une différence notable dans l'intensité de la chaleur puisse déterminer une fusion ou une réduction plus facile des silicates, et augmenter le rendement.

L'avantage que l'on peut retirer de l'emploi de l'air chaud dans les hauts-fourneaux, est dû surtout à la quantité de chaleur que l'air apporte avec lui. L'air peut être chauffé dans des foyers particuliers, ou bien par la chaleur perdue des hauts-fourneaux.

Lorsque le fourneau est construit, on procède à la mise en feu.

Pour le dessécher, on met d'abord du feu dans la chambre qui précède la dame. Il s'établit alors par le gueulard un tirage qui enlève une partie de l'humidité; on attend quelques jours avant de mettre du charbon dans le creuset; lorsqu'on pense que toute l'humidité s'est dégagée, on introduit du charbon dans le creuset, on l'allume, on emplit peu à peu l'ouvrage, et on charge entièrement le fourneau de charbon, sans ajouter de minerai.

La dessiccation du fourneau peut durer douze à quinze jours.

Quand le fourneau est en plein feu, on ajoute à chaque charge une petite quantité de minerai que l'on augmente successivement.

Lorsque le métal paraît dans l'ouvrage, on donne le vent d'abord avec

lenteur, et le courant d'air n'a toute sa vitesse qu'au bout de deux ou trois jours.

La fonte obtenue dans les premières coulées est toujours de la fonte blanche, parce que la température n'est pas encore assez élevée; ce n'est que lorsque le fourneau prend une allure régulière, qu'il se forme de la fonte grise, si toutefois la nature des minerais le permet.

THÉORIE DU HAUT-FOURNEAU.

Nous avons dit précédemment que pour faire entrer en fusion la gangue du minerai, il fallait la transformer en silicate double de chaux et d'alumine; et que si cette gangue était siliceuse ou argileuse, on devait ajouter une certaine quantité de carbonate de chaux (Castine) pour la rendre fusible.

L'addition du carbonate de chaux a aussi pour but de déplacer le protoxide de fer, qui tend toujours à entrer dans le laitier pour former un silicate de fer fusible qui est irréductible par le charbon.

L'expérience a démontré que le silicate d'alumine et de chaux le plus fusible, est celui dans lequel l'oxigène de l'acide est le double de celui des deux bases. Il faut en outre que la chaux soit en plus forte proportion que l'alumine.

Les bons laitiers présentent la composition suivante :

Silice	45 à 55 p.	100
Chaux	25 à 35	—
Alumine	15 à 20	— au plus.

On doit, dans un haut-fourneau à charbon de bois, tâcher d'obtenir des laitiers se rapprochant, par leur composition, du silicate qui entre le plus facilement en fusion.

On a remarqué que, dans un fourneau à coke, il y aurait de l'inconvénient à donner au laitier la composition précédente, parce que la fonte serait sulfureuse; on augmente alors la quantité de chaux, et l'on cherche à rapprocher le laitier d'un silicate, dans lequel la quantité d'oxigène est la même dans l'acide et dans les bases; le soufre passe alors dans le laitier à l'état de sulfure de calcium.

Le meilleur laitier pour les fontes grises contient 50 de silice, 30 de chaux, et 18 d'alumine.

Lorsqu'on travaille en fonte blanche, il faut forcer un peu la proportion de chaux, et rendre ainsi le laitier plus fusible. Le travail en fonte blanche est ordinairement accompagné de laitiers contenant du protoxide de fer.

Le protoxide de manganèse dans le laitier donne des résultats avantageux pour les fontes blanches; il augmente la fusibilité du laitier, fait passer du manganèse dans la fonte, et rend l'affinage pour acier plus facile.

Le laitier, étant destiné à recouvrir la fonte et à la préserver de l'action oxydante de l'air qui entre par les tuyères, doit avoir une certaine densité pour ne pas être déplacé par le courant d'air.

Nous donnerons ici les analyses de quelques laitiers, que l'on doit à M. Berthier.

Laitiers provenant de minerais oxydés.

Silice	44,4	60,0	39,0
Chaux	28,4	20,6	19,6
Magnésie	1,6	7,2	2,4
Alumine	17,0	7,4	26,0
Protoxide de fer	4,4	3,0	5,0
Protoxide de manganèse.	2,0	3,6	»
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	97,8	101,8	98,0

Laitiers provenant de minerais carbonatés.

Silice	56,0	64,0	45,4
Chaux	13,0	8,0	4,2
Magnésie	9,3	5,0	8,6
Alumine	6,5	9,0	4,6
Protoxide de fer	5,0	9,0	1,8
Protoxide de manganèse.	9,5	7,0	33,4
Soufre	»	»	0,7
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	93,3	102,2	98,7

Laitiers provenant de fourneaux chauffés au coke.

Silice	35,4	46,6
Chaux	38,4	28,3
Magnésie	1,5	»
Alumine	16,2	18,8
Protoxide de fer	1,2	1,8
Protoxide de manganèse.	2,6	2,6
Soufre	1,4	1,2
	<hr/>	<hr/>
	96,7	99,3

Scories de forges catalanes.

Silice	31,1	24,8
Protoxide de fer	31,4	61,0
Protoxide de manganèse.	27,4	3,2
Chaux	3,2	3,0
Magnésie	2,4	1,6
Alumine	3,6	7,4
	<hr/>	<hr/>
	99,1	101,0

Scories provenant de l'affinage de fontes communes.

Silice	19,8	28,0	5,6
Protoxide de fer	74,0	70,0	85,5
Protoxide de manganèse.	3,6	»	traces.
Chaux	1,8	0,4	2,4
Magnésie.	»	»	»
Alumine.	1,2	0,8	0,1
Acide phosphorique.	»	»	4,7
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	100,4	99,2	98,3

Pour faire comprendre la théorie des réactions chimiques qui se produisent dans un haut-fourneau, nous donnerons un résumé succinct des travaux importants de M. Ebelmen, sur la composition des gaz des hauts-fourneaux.

En examinant un haut-fourneau en activité, on reconnaît que d'un côté, on introduit par la tuyère une quantité d'air considérable; et que de l'autre, on jette constamment par le gueulard des couches alternatives de minerai et de combustible.

Il faut donc considérer dans un haut-fourneau deux colonnes : l'une gazeuse, qui a un mouvement ascensionnel très rapide; l'autre solide qui s'abaisse lentement vers le creuset.

M. Ebelmen a pensé avec raison, que s'il était possible d'extraire du haut-fourneau, le gaz pris à différentes hauteurs, on pourrait établir d'une manière précise la théorie du haut-fourneau en déterminant la composition chimique de la colonne ascendante depuis sa sortie par le gueulard jusqu'à son origine à la tuyère. Les premières expériences furent faites sur deux hauts-fourneaux, dont l'un travaillait au charbon de bois, et l'autre avec un mélange de bois et de charbon.

En pratiquant des ouvertures latérales sur le fourneau, M. Ebelmen en a retiré des gaz qui ont présenté la composition suivante :

Gaz du gueulard.

Acide carbonique.	12,88
Oxide de carbone	23,51
Hydrogène	5,82
Azote.	57,79
	<hr/>
	100,00

La quantité de vapeur d'eau a varié de 9 à 14 p. 100 en volume, suivant que les gaz étaient puisés lorsque la charge du fourneau s'élevait au niveau du gueulard ou lorsqu'elle se trouvait au-dessous.

De 1^m,33 à 2^m,67 au-dessous du gueulard, la quantité de vapeur d'eau diminue rapidement, et les proportions des autres gaz restent les mêmes.

A une distance de 2^m,67 à 5^m,67, l'eau disparaît complètement ; les quantités d'acide carbonique et d'hydrogène diminuent, tandis que l'oxide de carbone augmente.

Composition des gaz pris au bas de la cuve.

Oxide de carbone.	35,01
Hydrogène	1,92
Azote	63,07
	<hr/>
	100,00

On voit que dans cette partie du haut-fourneau l'acide carbonique disparaît complètement, et qu'il est transformé en oxide de carbone.

Composition des gaz pris au bas de l'étalage.

Acide carbonique.	0,31
Oxide de carbone .	41,59
Hydrogène	1,42
Azote	56,68
	<hr/>
	100,00

Gaz pris au niveau de la tympe.

Oxide de carbone .	51,35
Hydrogène	1,25
Azote	47,40
	<hr/>
	100,00

Toutes ces analyses ont été faites sur un haut-fourneau travaillant au charbon de bois. Elles font connaître les modifications qu'éprouve la colonne gazeuse, en traversant les couches de minerais et de combustibles. On voit que si l'air introduit par les tuyères brûle le carbone en produisant d'abord de l'acide carbonique, ce gaz est immédiatement décomposé en oxide de carbone.

Nous devons faire remarquer que le gaz qui contient 51 p. 100 d'oxide de carbone a été pris dans la tympe et qu'il ne représente pas la composition normale de la colonne gazeuse ascendante ; car le mélange de laitier et de charbon qui recouvre la fonte, dégage continuellement de l'oxide de carbone, ce qui explique l'excès de ce gaz par rapport à l'azote.

L'oxigène de l'air se changeant d'abord en acide carbonique, puis en oxide de carbone, on conçoit que la colonne ascendante doit présenter successivement les deux compositions suivantes :

	(1)	(2)
Acide carbonique. . . .	20,8	»
Oxide de carbone. . . .	»	41,6
Azote	79,2	79,2

L'hydrogène que l'on trouve dans les gaz jusqu'à la cuve, est produit

par la vapeur d'eau qui est décomposée par le charbon, en hydrogène et en oxide de carbone.

A mesure que la colonne gazeuse s'élève, la proportion d'oxide de carbone diminue de 51 p. 100 à 23 p. 100, tandis que la quantité d'acide carbonique augmente. Ce changement de composition est dû à l'action de l'oxide de carbone sur le peroxide de fer, qui donne du fer métallique et de l'acide carbonique.

La quantité d'hydrogène augmente également, et elle est beaucoup plus forte au gueulard que dans les étalages.

Il peut sembler extraordinaire, au premier abord, de trouver de l'hydrogène dans un haut-fourneau en présence du peroxide de fer qui est réduit si facilement par ce gaz. Mais M. W. Henry a démontré que si l'on fait passer une étincelle électrique dans un mélange d'oxide de carbone, d'hydrogène et d'oxigène, c'est l'oxide de carbone qui se combine avec l'oxigène pour produire de l'acide carbonique, tandis que l'hydrogène reste inactif. L'oxide de carbone a donc plus d'affinité pour l'oxigène que n'en a l'hydrogène; il est naturel alors que, dans un haut-fourneau, ce soit l'oxide de carbone qui agisse de préférence sur l'oxide de fer et que l'hydrogène reste sans action. En supposant même que l'affinité de l'oxide de carbone et de l'hydrogène pour l'oxigène fût la même, c'est celui des deux gaz dont la proportion serait plus considérable qui agirait de préférence; or, comme dans le haut-fourneau la quantité d'oxide de carbone est toujours plus forte que celle de l'hydrogène, on conçoit que ce dernier gaz n'exerce aucune action sur l'oxide de fer.

On peut déduire des expériences de M. Ebelmen les conséquences suivantes :

1° Dans la cuve d'un haut-fourneau le minerai et la castine perdent leur humidité et leur acide carbonique; le combustible dégage aussi de la vapeur d'eau et des substances empyreumatiques.

C'est également dans la cuve que l'oxide de carbone réduit le peroxide de fer; toutefois la réduction s'opère avec lenteur dans la partie supérieure du fourneau; car l'oxide ne perd que le 1/5 de son oxigène dans le haut de la cuve; tandis que dans une zone du fourneau très resserrée en hauteur et qui se trouve un peu au dessus du raccordement de la cuve et des étalages, on observe que, dans deux heures au plus, la quantité d'oxigène abandonnée s'élève à près de la moitié de celle contenue dans le peroxide de fer.

Le minerai perd dans la cuve les 28/33 de son oxigène par la réaction de l'oxide de carbone sur le peroxide de fer, et les 5/33 restants depuis les étalages jusqu'à la tuyère, par l'action directe du carbone.

M. Ebelmen attribue la variation si subite dans la vitesse de réduction des minerais, au dégagement de l'acide carbonique de la castine et du minerai calcaire.

Comme il est démontré que l'acide carbonique absorbe une grande quantité de calorique latent pour passer à l'état gazeux, les gaz doivent se dépouiller dans la zone où s'opère la calcination du carbonate de chaux, d'une partie de la chaleur sensible qu'ils possèdent, et perdre de leur énergie réductrice, soit par leur abaissement de température, soit par le mélange d'une nouvelle quantité d'acide carbonique. En s'appuyant sur des expériences de Dulong, M. Ebelmen établit aussi que la conversion de l'acide carbonique en oxide de carbone doit être accompagnée d'un refroidissement considérable qui s'oppose à la réduction.

2° L'oxide de fer qui a perdu, par l'action de l'oxide de carbone, une grande partie de son oxigène, est réduit complètement, par le charbon, à la partie supérieure des étalages; le fer se carbure au bas des étalages et se liquéfie, ainsi que le laitier, à trois décimètres au-dessus de la tuyère.

3° L'hydrogène qui provient de la décomposition de la vapeur d'eau par le charbon, et de la distillation des combustibles hydrogénés, reste sans action sur l'oxide de fer.

4° Les métallurgistes admettent tous que la zone de fusion dans les hauts-fourneaux est limitée à 0^m,30 au-dessus de la tuyère. C'est aussi à cette limite que la transformation de l'acide carbonique en oxide de carbone est complète; cette réaction donne lieu à une forte absorption de chaleur latente et à un abaissement considérable de température, et l'on peut dire que dans les hauts-fourneaux il se fait deux combustions bien différentes; celle du charbon qui forme de l'acide carbonique donne de la chaleur, tandis que la combustion de l'oxide de carbone produit du froid.

Les résultats précédents ont été obtenus avec un fourneau alimenté par le charbon de bois; M. Ebelmen a voulu les comparer à ceux que donnerait un fourneau travaillant au coke.

La combustion du charbon de bois et celle du coke dans un haut-fourneau présentent les différences suivantes :

Les gaz provenant de la combustion du coke, pris à 0^m,24 au-dessus de la tuyère, contiennent des traces d'acide sulfhydrique. En outre, les régions du haut-fourneau chauffé au coke sont portées, relativement au fourneau chauffé par du charbon de bois, à des températures plus élevées.

Dans un haut-fourneau chauffé au coke, la colonne ascendante gazeuse éprouve les mêmes modifications que dans un fourneau au charbon. Mais comme le coke résiste beaucoup plus à l'action de l'oxigène que le charbon, et qu'il décompose plus lentement l'acide carbonique en oxide de carbone, les changements de composition de la colonne gazeuse sont plus lents, et l'on retrouve de l'acide carbonique dans les gaz pris dans le voisinage de la tuyère, ce qui n'arriverait pas dans le fourneau à charbon.

Ces circonstances expliquent la nécessité où l'on se trouve de donner plus d'élevation aux fourneaux au coke qu'à ceux au charbon de bois.

Composition des gaz extraits d'un fourneau au coke, par M. Ebelmen.

	Voisinage de la tuyère.	A 0m,67 au-dessus de la tuyère.	Au grand ventre.	A la moitié de la cuve.	Au gueulard.
Acide carbonique . . .	8,11	0,16	0,17	0,68	7,15
Oxide de carbone . . .	16,53	36,45	34,01	35,12	28,37
Hydrogène	9,26	0,99	1,35	1,48	2,01
Azote	75,10	62,70	64,47	62,72	62,47
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

On voit, d'après ces analyses, que la colonne ascendante arrivée aux étalages ne contient plus sensiblement d'acide carbonique, et que l'oxygène de l'oxide de carbone est à l'azote, dans le même rapport que dans l'air atmosphérique; ce qui prouve que le minerai de la colonne descendante a perdu tout son oxygène lorsqu'il arrive au bas de la cuve; car autrement l'oxygène de l'oxide de carbone serait à l'azote dans une proportion plus forte que dans l'air.

Il résulte aussi des analyses précédentes, que les gaz pris au milieu de la cuve, contiennent une quantité d'oxide de carbone dont l'oxygène est à l'azote dans les mêmes rapports que dans l'air atmosphérique, ce qui démontre qu'à cette partie du fourneau il ne s'est encore produit aucune réaction entre la colonne ascendante et la colonne descendante; et que la réduction s'opère dans la partie supérieure de la cuve; aussi trouve-t-on une forte proportion d'acide carbonique dans les gaz qui sortent du gueulard.

Il faut en moyenne, dans un haut-fourneau, deux fois plus de coke que de charbon de bois pour obtenir le même poids de la même nature de fonte. Quand on emploie le charbon de bois au lieu de coke dans les *cubilots* où l'on refond la fonte, on trouve au contraire qu'il faut trois fois plus de charbon de bois que de coke pour refondre 100 kilogrammes de fonte. Ces deux résultats qui paraissent contradictoires ont été très nettement expliqués par M. Ebelmen. (*Ann. des Mines*, t. V, 1844, p. 32 et suiv., et p. 63).

Les gaz des hauts-fourneaux contiennent une quantité d'oxide de car-

bone assez considérable pour que l'industrie ait pensé à en tirer un parti utile en les brûlant.

M. Berthier annonça le premier qu'on pouvait employer les gaz des hauts-fourneaux pour chauffer les chaudières des machines à vapeur.

Vers l'année 1809, M. Aubertot se servit des gaz des hauts-fourneaux pour cuire de la chaux, des briques, ou même griller des minerais. Depuis quelques années on emploie ces gaz dans l'affinage de la fonte.

Pour utiliser les gaz des hauts-fourneaux, on pratique à cet effet des ouvertures latérales dans le haut-fourneau, au tiers de la cuve à partir du gueulard, et l'on extrait ainsi des gaz qui, mêlés à une quantité suffisante d'air chaud, brûlent facilement et chauffent les fours d'affinage.

Il résulte encore des travaux de M. Ebelmen qu'on n'utilise guère dans un haut-fourneau que le tiers de l'effet utile produit par le combustible, et que la colonne ascendante contient une quantité de combustible qui représente environ les deux tiers de celui que l'on brûle dans les hauts-fourneaux. On comprend donc tout le parti que l'on peut tirer de la combustion des gaz perdus dans le haut-fourneau. M. Ebelmen pense que les gaz doivent être recueillis près du gueulard.

AFFINAGE DE LA FONTE.

La fonte est affinée dans des usines qui portent le nom de *forges*.

Le but de l'affinage est de décarburer la fonte et de transformer son silicium en acide silicique, qui forme ensuite avec l'oxide de fer du silicate de fer.

On affine la fonte par deux procédés différents. Le premier se fait au charbon de bois dans de petits foyers, ou *feux d'affinerie*; on le nomme souvent *procédé comtois*. Le second s'exécute dans des fours à *puddler* chauffés à la houille.

Nous décrirons d'abord le premier procédé.

Avant de soumettre la fonte à l'affinage, on commence dans quelques usines par la faire fondre, on la coule dans des rigoles plates, et on la brise en morceaux. Cette opération préliminaire porte le nom de *mazéage*.

Un foyer ou feu d'affinerie comtois, est une cavité prismatique à base rectangulaire horizontale, limitée par quatre parois verticales en fonte; dans laquelle on brûle du charbon de bois, afin de produire, sous l'influence de la chaleur, la décarburation de la fonte, et un échauffement de fer suffisant pour souder toutes les parties du métal, le forger et l'étirer en barres.

L'air qui doit déterminer la combustion du charbon est introduit dans

le foyer au moyen d'une ou de deux tuyères qui traversent une des parois verticales du creuset appelée *varme*.

La profondeur du foyer ou du *feu* étant de 0^m,25, le museau de la tuyère est environ à 0^m,21 du fond.

On distingue dans un feu d'affinerie trois régions différentes : la *région moyenne*, où s'opère la combustion du charbon par la projection de l'air sur le combustible :

La *région inférieure* qui contient du carbone; il ne s'y fait pas de combustion parce que l'air est introduit presque horizontalement :

La *région supérieure* occupée par du charbon et des gaz carburés.

Lorsque le foyer est rempli de charbon incandescent, on fait avancer la fonte sur des rouleaux au-dessus du creuset; elle entre en fusion et tombe au fond du feu. La fonte est ordinairement mélangée à une certaine quantité de scories et d'oxide de fer.

On peut diviser l'affinage en deux périodes. Dans la première, la fonte, comme l'a établi M. Chevreul, se trouve en présence de l'oxide de fer qui la décarbure par son oxigène en se réduisant lui-même. Tous les efforts de l'ouvrier tendent donc à multiplier les contacts de la fonte et de l'oxide de fer.

Dans la seconde période, la fonte est soulevée, afin de la *désorner*, c'est-à-dire de la séparer des *sornes* ou scories qui sont adhérentes au fond ou aux angles du foyer. La fonte désornée est présentée au vent de la tuyère, qui oxide le silicium et forme du silicate de fer. Lorsqu'elle est en partie affinée, elle retombe au fond du feu où la décarburation s'achève. Alors l'ouvrier *avale la loupe*, c'est-à-dire qu'il réunit toutes les parties de fer affiné, pour en former une loupe, qu'il porte ensuite sous le marteau : c'est ce que l'on appelle *cingler la loupe*.

La loupe est partagée en deux *lopins*, qui sont réchauffés au rouge soudant et étirés ensuite sous le marteau en deux chauffés. L'étirage au martinet ne se fait que pour le petit fer.

Des expériences analytiques de M. Ebelmen ont établi d'une manière certaine la théorie de l'affinage.

Les gaz pris dans la région moyenne de la forge, à l'endroit où la température est la plus élevée, et dans la première période de l'affinage, ont présenté la composition suivante :

Acide carbonique. . .	15,73
Oxide de carbone. . .	3,06
Hydrogène.	0,70
Azote	75,51
	100,00

En puisant les gaz un peu plus haut, on reconnaît qu'une partie de l'acide carbonique s'est transformée en oxide de carbone :

AFFINAGE DE LA FONTE.

Acide carbonique .	7,70
Oxide de carbone .	20,31
Hydrogène.	0,37
Azote	71,62
	<hr/>
	100,00

Les gaz puisés dans le voisinage de la fonte placée au contrevent, ont pour composition :

Acide carbonique .	1,64
Oxide de carbone .	29,20
Hydrogène.	1,92
Azote	67,24
	<hr/>
	100,00

On voit que la fusion de la fonte s'opère dans une atmosphère non oxydante.

Il résulte donc des analyses de M. Ebelmen, que, dans la première période de l'affinage, l'acide carbonique se change en oxide de carbone dans la partie supérieure du foyer, et que le charbon perd de son hydrogène jusqu'au moment où, arrivé à la partie moyenne de la forge, il se transforme en acide carbonique.

Pour apprécier les différentes modifications qu'éprouvent les gaz dans la seconde période de l'affinage, depuis le désornage jusqu'au moment où l'ouvrier avale la loupe, M. Ebelmen a analysé les gaz à différentes époques de l'opération :

	1 ^{re} époque.	2 ^e époque.	3 ^e époque.	4 ^e époque.
Acide carbonique. . .	11,97	12,42	10,25	9,36
Oxide de carbone. . .	8,91	2,65	1,38	0,40
Hydrogène	3,15	0,78	0,00	0,22
Oxigène	1,12	4,10	6,52	6,05
Azote.	75,05	80,05	81,85	83,07
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00	100,00	100,00

Ces analyses démontrent que les gaz contiennent des quantités d'oxygène qui vont en augmentant, et qui peuvent agir par conséquent sur le carbone et le silicium, pour affiner la fonte ou former de l'oxide de fer qui achève l'affinage en brûlant le carbone.

Les travaux de M. Ebelmen ont prouvé également que les gaz provenant de l'affinage, contiennent une grande quantité d'oxide de carbone, et peuvent être utilisés dans l'industrie; il est préférable d'employer les gaz produits dans la première période de l'affinage, parce qu'ils sont avec excès de gaz combustibles et qu'ils ne sont mélangés qu'à de faibles proportions d'oxygène.

Affinage à la houille par le procédé anglais.

L'emploi du coke dans les hauts-fourneaux a dû faire penser à tirer parti de ce combustible ou même de la houille, dans l'affinage de la fonte. Mais cette opération ne pouvait se faire dans les fours ordinaires d'affinage, parce que le métal en contact avec du coke, se sulfure rapidement, et devient cassant.

On a remplacé alors les fours d'affinage, par des fours dans lesquels la fonte est chauffée par la flamme seule du combustible.

Dans ce procédé, l'affinage comprend trois opérations. La première se fait dans des *fineries*, qui ressemblent beaucoup aux fours d'affinage : la seconde dans un four à reverbère qui porte le nom de *four à puddler*, la troisième dans un autre four à reverbère que l'on nomme *four à réchauffer*.

Les *fineries* se composent d'un creuset revêtu intérieurement de plaques de fonte recouvertes d'argile, et portant un trou par lequel on fait couler les scories et la fonte (pl. 27, fig. 3 et 4).

Le creuset est surmonté d'une cheminée. Deux tuyères placées en face l'une de l'autre, amènent le vent à la surface du bain.

On introduit du coke dans le creuset sur lequel on pose 1,000 à 1,200 kil. de fonte, et l'on porte le creuset à une température assez élevée pour que la fonte devienne très liquide.

Au bout de deux heures, on la coule dans une fosse, et on la refroidit avec de l'eau pour qu'elle devienne cassante. On obtient ainsi le *fine métal*.

Dans cette première opération, la fonte s'est débarrassée en grande partie de son soufre et de son phosphore, et même d'une partie du carbone, du manganèse et du silicium qu'elle contenait.

Pour décarburer complètement la fonte, on la chauffe ensuite dans le four à *puddler* en la brassant continuellement avec des scories riches en fer et des battitures ; cette opération a pour but de faire réagir l'oxide de fer sur la fonte afin de brûler complètement son carbone (pl. 27, fig. 1 et 2).

La sole du four à *puddler* est légèrement inclinée ; elle est faite en briques très réfractaires ; on la recouvre ordinairement de scories et de sable pilés.

A mesure que l'opération avance, on voit la fonte prendre une consistance de plus en plus pâteuse ; elle dégage de l'oxide de carbone ; lorsque la décarburation est opérée, on porte le fourneau au blanc soudant ; on forme avec le fer une *ballé* ou *loupe* que l'on porte d'abord sous le marteau à cingler (pl. 28, fig. 2) et ensuite sous les *cylindres dégrossisseurs* (pl. 28, fig. 1).

Les cylindres sont cannelés et présentent des rainures dont la section diminue successivement.

On introduit le fer cinq ou six fois entre les cannelures, en suivant

leur ordre de décroissement ; on réduit ainsi le fer en barres ordinairement plates.

Dans cette opération, la pression est si grande que les scories jaillissent avec force, et que le fer se laisse comprimer en quelque sorte comme une éponge.

Pour terminer l'épuration du fer, on le coupe lorsqu'il est encore rouge ; on en forme des paquets que l'on porte au blanc soudant dans le *four d réchauffer* (pl. 26, fig. 3 et 4), et que l'on soumet de nouveau à l'action des cylindres, dont les cannelures vont en diminuant progressivement, et varient de forme suivant celle des échantillons que l'on veut obtenir. Cette opération porte le nom de *corroyage* ; on fait souvent subir au fer puddlé une second et même quelquefois un troisième corroyage.

FONTES.

Le fer, en se combinant dans les hauts-fourneaux à une certaine quantité de carbone, devient fusible, et donne naissance à une substance que l'on connaît sous le nom de *fonte*.

La fonte n'est pas exclusivement formée de fer et de carbone ; elle contient quelques corps étrangers ; tels que le silicium, le manganèse, le phosphore, qui exercent souvent une grande influence sur ses propriétés.

Les fontes sont divisées en trois espèces principales, savoir : *La fonte noire, la fonte grise, et la fonte blanche.*

On connaît en outre une fonte que l'on appelle *truitée*, et qui est un mélange de fonte blanche et de fonte grise.

On distingue aussi une espèce particulière de fonte, qui provient du traitement des minerais manganésifères, et que l'on nomme *fonte blanche manganésifère*.

Avant d'indiquer les propriétés de ces différentes fontes, nous ferons connaître leur composition.

	Fontes grises obtenues par le charbon de bois.		Fonte grise du Berry obtenue par un mélange de coke et de charbon.
	Champagne.	Nivernais.	
Carbone	2,100	2,254	2,319
Silicium	1,060	1,030	1,920
Phosphore	0,869	1,043	0,188
Manganèse	trace.	trace.	trace.
Fer	95,971	95,673	95,573
	100,00	100,000	100,000

Fontes grises au coke.

	Pays de Galles.			Franche-Comté.	Creuzot.
Carbone	2,450	2,550	1,666	2,800	2,021
Silicium	1,620	1,200	3,000	1,160	3,490
Phosphore	0,780	0,440	0,492	6,351	0,604
Manganèse	trace.	trace.	trace.	trace.	trace.
Fer	95,150	95,810	94,842	95,689	93,833
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

Fontes au charbon de bois, par M. Berthier.

	Fer et manganèse.	Carbone.	Silicium.
Belabre.	96,77	2,95	0,28
Autrey,	96,20	3,50	0,30
Bèze	96,88	3,05	0,07
Saint-Dizier.	96,00	3,60	0,40
Suède	95,30	4,20	0,50
Trédion.	95,90	3,60	0,50
Lohe	96,05	3,50	0,45

Fontes blanches obtenues par le charbon de bois.

Carbone.	2,324	2,636	2,690	2,441
Silicium.	0,840	0,260	0,230	0,230
Phosphore	0,703	0,280	0,162	0,185
Manganèse	trace.	2,137	2,590	2,490
Fer,	96,133	94,687	94,328	94,654
	100,000	100,000	100,000	100,000

Certaines variétés de fonte contiennent plus de carbone que celles qui se trouvent inscrites dans les tableaux précédents; la proportion du carbone peut quelquefois s'élever dans les fontes jusqu'à 4 et 5 pour 100. La fonte peut être considérée alors comme un carbure à proportions définies représenté par la formule Fe^4C .

Fonte noire.

Cette fonte peut prendre l'empreinte du marteau; elle se casse facilement, et présente de gros grains au milieu desquels on aperçoit très distinctement du graphite; la présence de ce corps lui donne sa couleur caractéristique. La fonte a donc la propriété de dissoudre du charbon sous l'influence de la chaleur, et de le laisser déposer sous la forme de graphite quand on la refroidit lentement. La fonte noire est plus fusible que les autres fontes; lorsqu'on la traite par les acides, elle dé-

gage de l'hydrogène, qui est toujours accompagné d'un carbure d'hydrogène fétide, et laisse un résidu abondant de graphite.

Cette fonte se produit dans les hauts-fourneaux lorsqu'on a employé un excès de charbon proportionnellement au minerai; elle est très recherchée pour les moulages en seconde fusion.

Fonte grise.

La fonte grise provient en général de minerais de bonne qualité, lorsque le haut-fourneau fonctionne régulièrement; sa couleur est d'un gris foncé, et quelquefois d'un gris clair. Sa cassure est grenue; elle est toujours poreuse; elle ne prend jamais un beau poli. Sa densité varie entre 6,79 et 7,05. Elle se laisse limer, couper au ciseau, et forer facilement. Traitée par les acides, elle laisse un résidu de graphite, qui est moins considérable que pour la fonte noire. La fonte grise contient toujours une quantité notable de silicium.

Cette fonte exposée à l'air, s'oxide avec plus de rapidité que la fonte blanche, parce qu'elle est plus poreuse que cette dernière.

Lorsqu'après avoir fondu la fonte grise, on la refroidit subitement en la jetant dans l'eau froide, on lui fait éprouver une sorte de trempe, et on la transforme en *fonte blanche*. Cette modification se produit toujours partiellement lorsqu'une fonte grise est refroidie trop brusquement; la fonte devient alors beaucoup plus dure et plus cassante: on peut du reste l'adoucir en la faisant fondre de nouveau et refroidir lentement. Toutes les fontes blanches ne s'adoucissent pas par le recuit; celles qui contiennent du manganèse, restent toujours blanches.

Dans une fonte blanche obtenue par la trempe d'une fonte grise, le charbon se trouve probablement en combinaison avec le fer, et n'y est plus à l'état de graphite; car lorsqu'on dissout cette fonte dans un acide, elle ne laisse plus de résidu noir, et la plus grande partie du carbone se dégage à l'état de carbure d'hydrogène.

La fonte noire et la fonte grise coulées dans des manchons en fer épais éprouvent une sorte de liquation; la partie qui s'est refroidie en premier lieu, et qui est probablement moins fusible, ne contient environ que 1 ou 1,5 p. 100 de charbon, elle est très dure et présente la plupart des propriétés de l'acier; tandis que la partie qui se trouve au centre est riche en carbone et beaucoup plus fusible. On profite souvent de cette propriété pour durcir à la surface certaines pièces en fonte qui servent à la confection des laminoirs.

Le phosphore contenu dans les fontes grises diminue leur ténacité, mais augmente leur fluidité, et les rend propres au moulage des objets d'art.

La fonte grise sert, soit pour le moulage en première fusion, soit pour l'affinage.

Fonte blanche.

Nous avons dit que l'on pouvait obtenir une fonte blanche en refroidissant subitement la fonte grise ; mais les fontes blanches ordinaires se produisent dans le haut-fourneau, soit en réduisant les minerais manganésifères, soit en employant une proportion de minerai trop grande par rapport au charbon.

La fonte blanche a un éclat métallique ; elle est quelquefois d'un blanc d'argent ; lorsqu'elle est manganésifère, elle cristallise souvent en pyramides quadrangulaires volumineuses. Sa densité varie entre 7,44 et 7,84.

La fonte blanche est très dure ; elle ne peut être entamée par la lime et casse sous le marteau sans en recevoir l'empreinte. Elle résiste à l'écrasement mieux que la fonte grise. Elle est aussi plus fusible que la fonte grise, mais reste toujours à l'état de fusion pâteuse, tandis que la fonte grise acquiert une grande fluidité.

Le carbone paraît s'y trouver dans un autre état que dans la fonte grise ; lorsqu'on traite en effet la fonte blanche par un acide, elle ne laisse pas de résidu de graphite.

D'après M. Karsten, les fontes blanches sont d'autant plus dures qu'elles contiennent plus de charbon. On les emploie quelquefois au moulage, mais elles sont presque toujours affinées. Les fontes manganésifères servent en général à la fabrication des aciers de forge ou des fers acieureux.

ACIERS.

On donne le nom d'acier à un carbure de fer contenant des traces de silicium et de phosphore, et dans lequel la proportion de carbone ne dépasse jamais un centième. L'acier contient plus de charbon que le fer du commerce et moins que la fonte.

Voici la composition des principaux aciers, d'après M. Gay-Lussac.

	Anglais, 1 ^{re} qualité.	Isère.	Français, 1 ^{re} qualité.	Français. 2 ^e qualité.
Carbone. . . .	0,62	0,65	0,65	0,94
Silicium. . . .	0,03	0,00	0,04	0,08
Phosphore. . .	0,03	0,08	0,07	0,11
Fer.	99,32	99,27	99,24	98,87
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

L'acier peut contenir en outre de petites quantités de manganèse, d'aluminium, et quelquefois même des traces d'arsenic. Les minerais de fer manganésifères sont éminemment propres à la fabrication de l'acier.

L'acier est plus dur que le fer ; il peut prendre un beau poli ; sa texture présente des grains très fins, égaux et serrés. Il est sonore et rend des sons harmonieux.

L'acier que l'on porte à une température rouge et que l'on refroidit subitement, éprouve le phénomène de *la trempe* ; il devient excessivement dur, très cassant, et peut même rayer le verre. Cette propriété de l'acier est celle dont les arts tirent le plus de parti.

La dureté d'une trempe dépend de la température à laquelle l'acier a été porté, et de la nature du corps dans lequel on le plonge lorsqu'il est rouge.

Pour produire une trempe très dure, il faut porter l'acier au rouge-blanc et le plonger dans de l'eau très froide, on mieux encore dans le mercure.

Les trempes douces s'obtiennent en refroidissant l'acier dans des corps gras ou dans de la résine en fusion.

Quelquefois, dans les arts, on trempe l'acier en le chauffant à une température élevée, et en le refroidissant subitement. Mais le plus souvent, l'acier est trempé trop fortement, et on le *recuit* à des températures variables pour lui donner le degré de dureté que l'on désire. Pendant le recuit, l'acier perd d'autant plus de dureté qu'on le chauffe à une température plus élevée.

L'ouvrier apprécie la température du recuit en profitant de la propriété que présente l'acier, quand on le chauffe à différentes températures, de prendre des teintes qui varient avec la chaleur à laquelle il a été exposé.

Ces teintes sont dues à la formation d'une couche très mince d'oxide de fer qui produit alors les phénomènes des anneaux colorés. La chaleur donne à l'acier les teintes suivantes :

- A 220°, jaune clair ;
- 245°, jaune d'or ;
- 255°, brun ;
- 265°, pourpre ;
- 285 à 290°, bleuâtre ;
- 300°, indigo.
- 320°, vert d'eau.

Les rasoirs, les canifs sont recuits au jaune ; les ciseaux, les couteaux se recuisent au brun ; les ressorts de montres au bleu ; les ressorts de voitures au rouge-brun, etc.

On juge encore de la température du recuit, en suivant les altérations qu'éprouve une couche de suif qui recouvre l'acier que l'on chauffe. Pour opérer les premiers recuits en jaune, on s'arrête au moment où le suif répand des fumées blanches ; on obtient le recuit au brun, en chauffant jusqu'à ce que les vapeurs soient très abondantes et colorées ; pour le recuit au bleu, on doit élever la température de l'acier jusqu'à ce que le suif soit sur le point de s'enflammer.

L'acier éprouve par la trempe une modification comparable à celle de la fonte. Après la trempe, le carbone ne se trouve plus dans le même

état qu'avant la trempe. En effet, l'acier non trempé, traité par un acide, se dissout en laissant un résidu très sensible de graphite; tandis que l'acier trempé ne laisse pas de résidu de graphite lorsqu'on le traite par les acides; le carbone se dégage à l'état de carbure d'hydrogène.

La trempe fait aussi varier la densité de l'acier. Avant la trempe, la densité de l'acier est de 7,738, et après, elle devient 7,704. L'acier perd sa sonorité lorsqu'on le trempe, et ne rend plus que des sons ternes et voilés.

Nous dirons à quels signes on peut reconnaître le meilleur acier; 1° un acier de bonne qualité, trempé à une faible chaleur, devient très dur; 2° sa dureté est uniforme dans toute sa masse; 3° après la trempe, il résiste au choc sans se rompre et ne perd sa dureté que par un recuit très intense; 4° il se soude avec facilité et sans se fendiller; 5° il montre dans sa cassure un grain fin et égal; il est très dense et convient aux objets polis.

On divise les aciers en quatre variétés principales : l'*acier naturel*, l'*acier de cémentation*, l'*acier fondu*, l'*acier damassé*.

Acier naturel.

Cet acier porte souvent aussi le nom d'*acier de forgé* ou d'*acier de fonte*. On l'obtient en affinant incomplètement la fonte dans des creusets profonds, au contact de l'air ou sous l'influence de l'oxide de fer qui la décarburent. La fonte contient plus de carbone que l'acier; on comprend donc qu'en enlevant à la fonte une certaine partie de son carbone, on puisse la transformer en acier. Dans la préparation de l'acier naturel, on emploie toujours de la fonte manganésée, par les raisons qui ont été indiquées en parlant des forges catalanes.

L'opération se fait dans un foyer comparable aux feux d'affinerie, contenant la fonte en fusion et une certaine quantité de battitures de fer.

Cet acier est principalement employé à la confection des instruments aratoires.

Dans l'extraction du fer par la méthode catalane, on carbure quelquefois assez le fer pour le transformer en acier naturel.

Acier de cémentation.

La cémentation est une opération dans laquelle on acièrle le fer en le chauffant pendant longtemps dans de la poussière de charbon. Le fer se combine alors à un centième environ de carbone, et se transforme en acier.

On se sert, pour la cémentation, de creusets ou de caisses en terre ou en briques réfractaires, qui sont placés de telle manière dans le fourneau, que la flamme les enveloppe de tous côtés. Les caisses sont remplies de couches alternatives de matière charbonneuse nommée *cément*, et de barreaux de fer; les barreaux métalliques ne doivent pas se toucher. On place dans les caisses, des tiges de fer nommées éprouvettes, que l'on retire de

temps en temps, et dont on se sert pour apprécier le degré de la cémentation. La température ne doit pas être assez élevée pour faire entrer l'acier en fusion.

On a beaucoup varié d'opinions sur la nature des ciments qui conviennent le mieux pour la production de l'acier ; on a conseillé l'emploi du sel marin, des cendres, etc. ; mais il paraît démontré que le charbon doit être préféré.

On cimente quelquefois de petites pièces de fer par un procédé qui porte le nom de *trempe en paquets*, et qui consiste à chauffer dans des caisses de tôle, de fonte ou de terre, des objets en fer avec un ciment composé de charbon, de suie, de cendres et de sel marin.

Plusieurs corps peuvent donner de la dureté au fer ; il suffit, en effet, de frotter une lame de fer chauffée au rouge, avec un cristal de cyanoferrure de potassium, pour lui donner à la surface la dureté de l'acier.

L'acier de cémentation est ordinairement recouvert d'ampoules ; c'est ce qui lui fait donner dans le commerce le nom d'*acier poule*.

Lorsqu'on veut diminuer la dureté de la surface d'un acier, et qu'on le destine par exemple au travail du burin, on le chauffe pendant cinq ou six heures, à une chaleur blanche, dans de la limaille de fer.

Acier fondu.

Cet acier est le plus homogène et le plus estimé. On l'obtient en soumettant l'acier de cémentation à la fusion. Il est très dur ; il peut prendre un beau poli, et présente souvent la propriété précieuse de se tremper par la seule action de l'air.

Acier damassé.

On donne ce nom à une variété d'acier qui se recouvre d'une espèce de moiré lorsqu'on le traite par des acides étendus ; on le nomme souvent acier *Wootz* ou acier indien.

D'après M. Bréant, on obtient un acier propre au damassage en laissant refroidir lentement de l'acier riche en carbone ; il se forme alors dans la masse des carbures de fer en proportion définie qui peuvent cristalliser et apparaître ensuite sous l'action des acides.

M. Bréant a obtenu également un acier damassé comparable à l'acier *Wootz*, en fondant du fer de bonne qualité avec deux centièmes de noir de fumée ou de coke. Lorsqu'on se sert de ce dernier charbon, l'acier contient en général quelques millièmes d'aluminium ; on a du reste signalé la présence de ce métal dans plusieurs aciers damassés venant de l'Inde.

D'après MM. Faraday, Bréant, Berthier, Fischer, Stodart, etc., on forme également des aciers damassés, en alliant à l'acier ordinaire, du chrome, du platine, de l'aluminium. M. le duc de Luynes a produit de très belles lames damassées en alliant à de l'acier, de petites quantités de tungstène ou de molybdène.

Il résulte des recherches récentes d'un ingénieur russe, M. Anocoff, que la méthode la plus sûre pour obtenir un acier propre au damassage, consiste à fondre dans un creuset réfractaire 5 kil. de fer très pur avec $\frac{1}{12}$ de graphite, $\frac{1}{32}$ de battiture de fer et $\frac{1}{24}$ de dolomie servant de flux. Pour faire apparaître le damassage, on décape l'acier avec du sulfate de fer contenant une certaine quantité de sulfate d'alumine. L'acier damassé ainsi préparé paraît être beaucoup dur que le meilleur acier fondu.

Analyse de la fonte et de l'acier.

Les fontes et les aciers peuvent contenir, outre le fer et le carbone, des proportions variables de silicium, d'aluminium, de manganèse, de phosphore et de soufre.

Nous dirons d'abord comment on reconnaît que ces corps ne se trouvent pas dans les fontes à l'état d'oxide, en prenant pour exemple le silicium; ce que nous dirons pour ce corps sera applicable aux autres.

Si l'on admettait qu'une fonte fût formée de fer et de silice, il est évident qu'en la traitant par un acide, elle donnerait, sous le même poids, une quantité d'hydrogène moins forte que le fer pur. Mais l'expérience démontre, au contraire, que les fontes silicifères produisent, en se dissolvant dans les acides faibles, plus d'hydrogène qu'un poids égal de fer pur; cet excès d'hydrogène se comprend facilement en admettant que les fontes contiennent du silicium et non de la silice; en effet, un équivalent de silicium 266,82, décompose, sous l'influence de l'acide sulfurique faible, 3 équivalents d'eau, et en élimine 3 équivalents d'hydrogène : $(\text{Si} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 3\text{H}_2)$, tandis qu'un équivalent de fer qui pèse 350, n'en peut dégager qu'un seul équivalent. Il n'est donc pas étonnant qu'une fonte contenant du silicium dégage plus d'hydrogène, lorsqu'on la traite par les acides, que le même poids de fer pur. Et de plus, quand on analyse une fonte riche en silicium, et qu'on dose ce métalloïde à l'état de silice, le poids de la silice ajouté à celui du fer qui a été trouvé dans l'analyse, excède toujours le poids même de la fonte.

Il est donc parfaitement constaté que les fontes ne renferment pas d'oxygène. Nous dirons maintenant comment on détermine la proportion des différents corps simples qui se trouvent unis au fer dans la fonte.

Dosage du silicium.

On dissout la fonte ou l'acier dans l'eau régale; on évapore la liqueur à sec; le résidu est mêlé avec trois ou quatre fois son poids de carbonate de soude, on le chauffe au rouge dans un creuset de platine, on le redissout dans l'acide chlorhydrique, et on évapore de nouveau à sec; la silice devient insoluble; on la lave avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique et on la pèse; le poids du silicium est déduit de la quantité de silice qui a été obtenue.

Dosage du carbone.

On ne peut déterminer la proportion du carbone d'une fonte en la traitant par un acide, et pesant le résidu; en effet, on sait qu'une grande partie du carbone, et souvent même la totalité, se dégage à l'état de carbure d'hydrogène.

M. Gay-Lussac a employé avec succès, dans l'analyse des fontes, un appareil dans lequel la fonte mélangée à du bi-oxyde de mercure, était soumise à un courant d'oxygène; le métal passait à l'état de sesqui-oxyde, et le carbone formait de l'acide carbonique qui venait se rendre avec l'excès d'oxygène dans un tube gradué; il était facile alors d'en évaluer la proportion en absorbant l'acide carbonique par la potasse. Le mélange de fonte et de bi-oxyde de mercure était placé dans une nacelle de platine et introduit ensuite dans un tube de porcelaine, que l'on chauffait au rouge.

M. Berzélius a proposé, pour évaluer la proportion de carbone contenue dans une fonte, de traiter la fonte en poudre par du bichlorure de cuivre; il se forme du protochlorure de cuivre, du cuivre métallique, du chlorure de fer et du carbone; on décante la liqueur et l'on reprend le résidu par une nouvelle quantité de bi-chlorure de cuivre mêlée à un peu d'acide chlorhydrique; le cuivre rentre en dissolution dans le bi-chlorure, le carbone reste à l'état insoluble et l'on peut en déterminer la quantité.

M. Regnault analyse la fonte en la brûlant avec du chromate de plomb dans un appareil à analyse organique; on introduit à l'extrémité du tube à combustion du chlorate de potasse qui, en dégageant de l'oxygène, complète la combustion de la fonte et chasse l'acide carbonique qui reste dans le tube: la fonte est transformée en oxyde de fer et en acide carbonique; cet acide se dissout dans l'appareil de Liebig qui contient de la potasse; on détermine ainsi son poids et par conséquent celui du carbone. Le soufre, s'il en existe dans la fonte, reste à l'état de sulfate de plomb dans le tube à combustion, et est dosé dans une autre expérience.

Dosage du phosphore.

Pour déterminer la proportion de phosphore contenu dans une fonte, on dissout la fonte dans l'eau régale; on sépare la silice par une évaporation à sec et par des lavages avec de l'eau acidulée: on verse dans la liqueur un carbonate alcalin; l'acide phosphorique se précipite alors à l'état de phosphate de fer basique, mélangé à de l'oxyde de fer. Le précipité est traité par un excès de potasse au creuset d'argent, et transformé en phosphate de potasse qu'on sépare de l'oxyde de fer au moyen de l'eau; la liqueur sursaturée par un acide est mêlée avec un excès de chlorure de calcium et précipitée par l'ammoniaque qui forme du phos-

phate de chaux dont la composition est connue. On peut encore ajouter dans le phosphate de potasse une quantité de sel de fer au maximum, contenant une proportion d'oxide de fer connue, et verser ensuite de l'ammoniaque. On obtient ainsi un mélange de phosphate de fer et de peroxide de fer dont on détermine le poids; on en retranche la quantité connue de peroxide de fer provenant du sel du fer ajouté: la différence donne l'acide phosphorique, et par conséquent la proportion de phosphore contenu dans la fonte.

Enfin le phosphate de potasse, neutralisé par un acide, pourrait être précipité par un sel de plomb; le phosphate serait dosé alors à l'état de phosphate de plomb.

Dosage du soufre.

On dose le soufre d'une fonte, en dissolvant la fonte dans l'eau régale, en évaporant la liqueur à sec, reprenant le résidu par l'eau acidulée, et en précipitant le fer par la potasse. La liqueur est ensuite rendue acide par un excès d'acide azotique, et précipitée par l'azotate de barite; il se forme du sulfate de barite, d'où l'on déduit la quantité de soufre.

Essai d'un minéral de fer.

Cet essai a pour but de déterminer la richesse du minéral, la qualité de la fonte qu'il peut donner, et ensuite la nature de sa gangue afin de connaître la proportion de castine ou d'erbue qu'il faut ajouter pour faire entrer le minéral en fusion. Cette analyse se fait ordinairement par *la voie sèche*; ce mode d'essai présente l'avantage de réaliser, en petit, l'opération qui se pratique en grand dans le haut-fourneau.

On introduit dans un creuset brasqué de 10 à 20 grammes de minéral réduit en poudre et mélangé avec le fondant. On le soumet à la température d'un feu de forge pendant deux heures. Quand le creuset est refroidi, on en retire le culot, qui se compose de scorie et de fonte; on en détermine le poids; on sépare ensuite facilement la fonte que l'on pèse; la scorie est dosée par différence.

On observe si la scorie est compacte ou bulleuse, vitreuse, émaillée ou pierreuse, transparente, translucide ou opaque; si elle présente des nuances de couleur qui indiquent qu'elle n'est pas homogène.

Quant à la fonte, on la casse pour déterminer sa ténacité et examiner son grain.

Les fontes de bonne qualité s'aplatissent toujours un peu avant de se rompre; elles sont grises et à grains fins ou moyens.

Les mauvaises fontes se cassent facilement sans changer de forme; elles sont blanches, brillantes, lamelleuses, remplies de cavités tapissées de cristaux.

Pour déterminer la nature et la proportion du fondant qu'on devra

ajouter au minéral, soit pour le fondre au feu de forge, soit pour en extraire la fonte en grand, on suit en général le procédé suivant : on apprécie par la calcination ou le grillage les proportions d'eau, d'acide carbonique ou de matières combustibles contenues dans le minéral. On prend 10 gr. du résidu qu'on réduit en poudre fine, et qu'on fait bouillir avec 50 à 60 gr. d'acide chlorhydrique du commerce. Si le minéral n'est pas calcaire, mais seulement argileux, il ne manifeste avec l'acide chlorhydrique aucun signe d'effervescence. Le résidu insoluble est lavé à plusieurs reprises avec de l'eau, calciné et pesé. Son poids indique la proportion d'argile ou de silice contenue dans le minéral.

Quand le minéral est calcaire ou magnésien, on apprécie la chaux et la magnésie à l'aide de l'acide acétique, ou de l'acide azotique très étendu et froid ; ces acides dissolvent les carbonates terreux sans attaquer l'argile, les pierres ou les oxides de fer. Après avoir lavé le résidu, on le sèche, on le pèse, et on calcule la proportion des carbonates dissous d'après la perte de poids éprouvée par le minéral.

L'expérience a appris qu'il faut ajouter aux minerais argileux, pour les fondre, une proportion de carbonate de chaux (castine) égale à la moitié au moins ou aux deux tiers au plus du poids de l'argile.

On peut employer comme flux propres à fondre tous les minerais de fer, l'acide borique et le borax. Le verre blanc ordinaire, le verre terreux (silicate de chaux et d'alumine) sont aussi de bons fondants.

Pour les matières très siliceuses, M. Berthier recommande l'emploi d'un verre basique ayant la composition suivante ($\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SiO}_3$) ; pour les matières terreuses non calcaires, on peut employer le même verre contenant un excès de chaux ; et enfin pour les minerais calcaires peu siliceux, on doit faire usage d'un verre saturé de silice et contenant le moins de chaux possible ; ce verre a pour formule : ($\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 6\text{SiO}_3$).

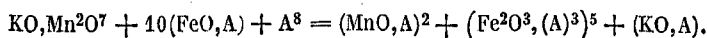
Lorsqu'après avoir traité un minéral de fer par l'acide chlorhydrique, on remarque dans le résidu insoluble des grains siliceux, il faut remplacer la castine par de la dolomie (carbonate de chaux et de magnésie) ou par du kaolin.

Analyse d'un minéral de fer par le procédé de M. Margueritte.

Ce mode d'analyse s'applique aux minerais et aux alliages de fer ; il est d'une exécution facile et comporte plus d'exactitude que l'essai dans un creuset brasqué ; on peut également l'employer pour l'analyse des mélanges ou des combinaisons de protoxide et de sesqui-oxide de fer, tels que les battitures, les laitiers, etc., etc. Il est fondé sur l'action des sels de protoxide de fer, sur le permanganate de potasse.

Lorsqu'on verse, dans une dissolution acide et très étendue d'un sel de fer au minimum, une dissolution de permanganate de potasse, le fer se peroxide sur-le-champ, en empruntant de l'oxigène au permanganate

qu'il décolore. Tant qu'il reste du fer au minimum, le permanganate se décompose à mesure qu'on le verse, et la liqueur prend une teinte jaune-pâle très faible, due au sel de sesqui-oxide de fer; mais quand tout le fer s'est peroxidé, une seule goutte de permanganate suffit pour communiquer à la liqueur une couleur rose très nette et facile à reconnaître. Ce changement de teinte indique que l'opération est terminée. La formule suivante rend compte de l'action du permanganate de potasse sur un sel de protoxide de fer dont l'acide est représenté par A :



Le nouveau mode d'essai proposé par M. F. Margueritte se compose des opérations suivantes :

- 1° On titre la liqueur normale de permanganate de potasse.
- 2° On dissout le minerai dans un acide, et on ramène au minimum tout le fer qu'il contient.
- 3° On détermine le volume de liqueur normale nécessaire pour faire passer le fer au maximum.

Pour préparer une liqueur normale de permanganate de potasse, on introduit dans un creuset de terre, et on expose pendant une ou deux heures à une température d'un rouge sombre, un mélange de 2 p. de bi-oxide de manganèse, 1 p. de chlorate de potasse, et 3 p. de potasse à la chaux. La masse, après son refroidissement, est grossièrement pulvérisée et agitée avec deux ou trois fois son poids d'eau commune; on y ajoute de l'acide azotique étendu de la moitié de son volume d'eau, jusqu'à ce que la liqueur soit d'un beau violet, et on la filtre ensuite sur du verre pilé ou sur de l'amianté, afin d'en séparer le bi-oxide de manganèse qu'elle tient en suspension.

Pour déterminer le titre de cette liqueur, on pèse un gramme de fils de clavecin qu'on dissout dans 20 à 25 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fumant, et on étend la dissolution d'un litre environ d'eau commune. On introduit la liqueur de permanganate dans une burette graduée, dont chaque centimètre cube est divisé en dixièmes, et on verse cette liqueur goutte à goutte dans la dissolution ferrugineuse à laquelle on imprime un mouvement giratoire. Le permanganate est décomposé, et on s'arrête lorsque la coloration rose caractéristique se manifeste. On note alors avec soin le nombre de divisions employées à la suroxydation d'un gramme de fer. S'il a fallu 30 c. c. de la liqueur pour faire passer au maximum un gramme de fer, il est évident qu'un poids égal de minerai de fer, dont le métal ramené au minimum après sa dissolution dans l'acide chlorhydrique aurait exigé pour se peroxidé 15 centim. cubes de liqueur normale, contiendrait 50 p. 100 de fer métallique.

Voici comment s'exécute cette analyse :

On prend 1 gramme de minerai de fer réduit en poudre très fine, on le

dissout dans 20 à 30 c. c. d'acide chlorhydrique pur et fumant, dans un matras d'un litre environ. On soumet le mélange à une ébullition modérée jusqu'à ce que le minéral soit entièrement attaqué.

On ajoute de l'eau commune jusqu'au tiers de la capacité du matras, et l'on ramène au minimum le sel de fer, en ajoutant à la liqueur 6 gr. de zinc exempt de fer, ou 4 gr. d'une solution concentrée de sulfite de soude. Au bout de quelques minutes d'ébullition, dès que la liqueur a cessé de répandre l'odeur de l'acide sulfureux, et qu'elle est devenue verdâtre ou presque incolore, le fer est entièrement au minimum.

Après avoir étendu la dissolution d'une nouvelle quantité d'eau, de manière que son volume occupe à peu près un litre, on y verse goutte à goutte la liqueur normale de permanganate de potasse jusqu'à ce que la coloration rose se manifeste. L'expérience est alors terminée. Il ne reste plus qu'à lire sur la burette le nombre de divisions employées, et à le comparer au nombre même de divisions qui ont été nécessaires pour suroxyder un gramme de fer pur.

Supposons que, la liqueur normale étant au titre de 30 cent. cubes pour 1 gr. de fer, il ait fallu 17 divisions de permanganate de potasse pour faire passer au maximum le fer provenant d'un gramme de minéral; nous établirons la proportion suivante :

$$30 : 1,000 :: 17 : x$$

$$x = 0,5666.$$

Le minéral analysé contiendrait donc pour cent, 56,66 de fer.

Le zinc, le manganèse, l'acide phosphorique, la chaux, l'alumine, la magnésie, la silice, ne s'opposent pas à l'exécution du procédé de M. Marguerite. Si les minerais de fer contiennent de l'arsenic ou du cuivre, on les précipite de la dissolution acide par du zinc, et comme ils agiraient sur le caméléon pour se suroxyder, on les sépare par la filtration et on les recueille sur un petit filtre qu'on lave avec soin; ces liqueurs réunies aux eaux de lavage sont traitées par la méthode qui vient d'être décrite.

Analyse d'un mélange ou d'une combinaison de protoxide et de peroxide de fer.

Pour déterminer la proportion de protoxide et de peroxide de fer qui se trouvent réunis à l'état de combinaison ou de mélange, on peut employer les méthodes suivantes :

1° On fait dissoudre les deux oxides dans de l'acide chlorhydrique; on introduit la dissolution dans un flacon rempli d'acide carbonique, et on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, qui agit seulement sur le sel de fer au maximum, le réduit, et laisse déposer une quantité de soufre qui est proportionnelle au peroxide de fer: $\text{Fe}^{2\text{O}^3}, 3\text{SO}^3 + \text{HS} = \text{SO}^3, \text{HO} + 2(\text{SO}^3, \text{FeO}) + \text{S}$.

Le poids du soufre indique la proportion de peroxide de fer contenue dans le mélange.

2° M. Berzélius a décrit un mode d'analyse qui consiste à faire dissoudre les deux oxides dans l'acide chlorhydrique, à introduire la dissolution dans un flacon plein d'acide carbonique, et à la mettre pendant vingt-quatre heures en contact avec de l'argent en poudre qui réduit le sel de fer au maximum, et produit du chlorure d'argent insoluble. On pèse alors le mélange d'argent et de chlorure; la différence, entre le poids de ce mélange et celui de l'argent employé, fait connaître la proportion de peroxide de fer : $\text{Fe}^2\text{O}^3 + 3\text{HCl} = 3\text{HO} + \text{Fe}^2\text{Cl}^3 \dots \text{Fe}^2\text{Cl}^3 + \text{Ag} = \text{AgCl} + (\text{FeCl})^2$. On voit que chaque équivalent de chlorure d'argent correspond à un équivalent de peroxide de fer.

3° On peut encore employer, comme l'a indiqué M. Margueritte, une dissolution titrée de permanganate de potasse, qui oxide le sel de protoxide de fer, et n'altère pas le sel de peroxide.

Pour exécuter cette analyse, on prend 1 gramme du composé contenant les deux oxides, on le dissout dans 30 cent. cubes d'acide chlorhydrique fumant; on étend la dissolution d'un litre d'eau environ, et on y verse du permanganate de potasse jusqu'à ce que la liqueur prenne une teinte rose. Supposons que la dissolution de permanganate soit titrée à 30 c. c. pour un gramme de fer, et qu'il faille en employer 10 c. c., il est évident qu'on aura la quantité de fer à l'état de protoxide en établissant la proportion suivante:

$$30 : 1000 :: 10 : x \\ x = 0,3333.$$

Le mélange analysé contenait donc 33,33 p. 100 de fer à l'état de protoxide. On donne par le calcul à cette quantité de métal l'oxigène qui est nécessaire à son oxidation.

$$350 : 450 :: 33,33 : x \\ x = 42,8.$$

33,33 de fer correspondent donc à 42,8 de protoxide de fer.

On établit la proportion du peroxide dans une seconde expérience. On dissout dans ce but un nouveau gramme du composé à analyser dans 30 c. c. d'acide chlorhydrique; on ramène le fer au minimum par le zinc ou par un sulfite alcalin, et on détermine par la méthode ordinaire la quantité de fer contenue dans la liqueur.

Supposons que cette seconde expérience indique 60 p. 100 de fer. On retranche de cette quantité les 33,33 p. de ce métal qui étaient au minimum, dans l'oxide soumis à l'expérience, et le reste 26,67 indique la proportion du fer qui se trouvait au maximum d'oxidation.

Cette proportion représente 38,1 de sesqui-oxide. 100 parties du composé soumis à l'analyse contenaient donc :

Protoxide de fer . . .	42,8
Sesqui-oxide de fer . .	38,1
Matières étrangères . .	19,1
	<hr/>
	100,0

Séparation du fer et du manganèse.

Dans les analyses chimiques, le fer se trouve souvent mélangé au manganèse; nous dirons comment on sépare ces deux métaux.

Il serait difficile de séparer un sel de manganèse d'un sel de fer au minimum, parce que les protoxides de manganèse et de fer ont des affinités presque égales pour les acides; cette séparation pourrait cependant être opérée en mettant dans la dissolution neutre des deux sels, de l'acétate de soude, et en faisant arriver dans la liqueur un courant d'acide sulfhydrique; dans ce cas, le fer serait seul précipité à l'état de sulfure.

Mais il est mieux de faire passer le fer au maximum au moyen du chlore ou de l'acide azotique. Comme il existe une grande différence d'affinité pour les acides entre le protoxide de manganèse et le sesquioxide de fer, la séparation de ces deux oxides devient assez facile: elle peut être opérée par les méthodes suivantes:

1° La dissolution est saturée ou rendue légèrement alcaline par l'ammoniacque, et traitée par le succinate d'ammoniacque qui précipite le fer à l'état de succinate de fer insoluble. Ce sel, calciné dans un creuset de platine ouvert, donne le fer à l'état de sesqui-oxide. La liqueur filtrée est précipitée ensuite par un carbonate alcalin qui forme du carbonate de manganèse insoluble, que l'on calcine afin de le transformer en oxide rouge Mn^3O^4 .

2° On traite la dissolution des deux oxides par du carbonate de chaux ou du carbonate de barite, qui précipitent le fer à l'état de peroxide; le précipité est redissous dans l'acide chlorhydrique, et la liqueur traitée par l'ammoniacque donne le peroxide de fer. On précipite ensuite le manganèse au moyen du sulfhydrate d'ammoniacque.

Statistique.

En terminant l'histoire du fer, nous citerons quelques documents qui sont extraits du travail important que M. Debette a publié sur le fer, dans le Dictionnaire des arts et manufactures.

En France le prix de revient des minerais de fer est environ de 1 fr. 32. La teneur des minerais lavés est de 36 p. 100 de fer.

Le prix de revient du fer à la houille ne dépasse pas de 23 à 25 fr. les 100 kil.; celui du fer fabriqué au bois est de 40 fr.

Le prix de revient de la fonte au charbon de bois, est de 15 fr. les 100 kil.; celui de la fonte au coke varie entre 8 et 10 fr.

En France la fabrication de la fonte, du fer et de l'acier occupe environ 50 mille ouvriers, et crée une valeur de plus de 150 millions de francs.

Il y avait en France, en 1843, six cents hauts-fourneaux et cent trente-cinq forges catalanes.

Production du fer en Europe.

	Quintaux métriques.
Angleterre.	9,000,000
France.	3,084,450
Russie.	1,027,000
Suède.	802,500
Autriche.	850,000
Prusse.	754,000
Hartz	600,000
Hollande et Belgique. . . .	600,000
Ile d'Elbe et Italie.	280,000
Piémont.	200,000
Espagne.	180,000
Norwége	150,000
Danemark.	135,000
Bavière	130,000
Saxe.	80,000
Pologne	75,000
Suisse	30,000
Savoie.	25,000
	18,072,950

CHROME.

Le chrome a été découvert en 1797 par Vauquelin, dans un minéral qu'on appelait *plomb rouge de Sibérie* (chromate de plomb).

Ce métal peut être obtenu en réduisant le sesqui-oxide de chrome par le charbon, à une température blanche, ou en traitant le chlorure de chrome par le potassium. Il jouit de propriétés différentes selon qu'il a été préparé par l'une ou l'autre de ces méthodes; mais ces différences tiennent à ce que le chrome préparé avec le potassium est pur, tandis que ce métal réduit par le charbon est toujours carburé.

Le chrome préparé à l'aide du charbon, se présente en culot ou en masses agglutinées, d'un blanc grisâtre. Il est assez dur pour rayer le verre et peut acquérir un beau poli. Sa densité est de 5,90; il n'est pas magnétique à la température ordinaire, mais à — 15 ou — 20°, il agit d'une manière sensible sur l'aiguille aimantée. Il ne s'oxide pas à l'air, à la température ordinaire, mais au rouge sombre, il absorbe l'oxygène et se transforme en sesqui-oxide. Les acides concentrés ne l'attaquent qu'à la longue et avec une grande difficulté: les alcalis, au contraire, déterminent son oxidation, surtout sous l'influence des chlorates et des azotates; il se forme alors des chromates alcalins.

Le chrome préparé en décomposant le chlorure de chrome par le potassium et en lavant avec de l'eau froide le produit de cette réaction, est beaucoup plus altérable que le métal obtenu au moyen du charbon. Il se présente avec l'aspect d'une poudre grise, amorphe, qui s'enflamme à l'air par une légère élévation de température, et brûle avec un vif éclat. Il se dissout avec facilité dans les acides chlorhydrique et azotique, et dans l'acide sulfurique faible.

Le chrome est sans usages, mais il forme des combinaisons importantes dont quelques unes sont employées dans les arts.

COMBINAISONS DU CHROME AVEC L'OXYGÈNE.

La série d'oxidation du chrome peut être comparée à celle du manganèse et du fer : elle comprend les composés suivants :

Protoxide de chrome	CrO ;
Deutoxide de chrome	Cr ³ O ⁴
Sesqui-oxide de chrome	Cr ² O ³ ;
Bi-oxide de chrome	CrO ² ;
Acide chromique	CrO ³ ;
Acide perchromique	Cr ² O ⁷ .

PROTOXIDE DE CHROME. CrO.

Cet oxide a été obtenu pour la première fois en combinaison avec les acides, par M. Péligot.

On n'a pu jusqu'à présent isoler le protoxide de chrome pur : lorsqu'on cherche à le retirer de l'un de ses sels, il réagit sur l'eau, la décompose en s'emparant de son oxygène, et se transforme en deutoxide de chrome : Cr³O⁴.

DEUTOXIDE DE CHROME. Cr³O⁴.

Cet oxide correspond par sa composition à l'oxide rouge de manganèse Mn³O⁴, et à l'oxide de fer magnétique Fe³O⁴, Il a été découvert par M. Péligot, qui l'a préparé en traitant un sel de protoxide de chrome par la potasse. Le protoxide de chrome se précipite d'abord, mais décompose l'eau aussitôt, dégage de l'hydrogène et se transforme en deutoxide de chrome hydraté : (Cr³O⁴,HO).

Cet oxide est brun ; chauffé au contact de l'air, il se change en sesqui-oxide de chrome, Cr²O³. On peut le considérer comme une combinaison de protoxide et de sesqui-oxide Cr³O⁴ = CrO, Cr²O³.

BI-OXIDE DE CHROME. CrO^2 . — CHROMATES DE SESQUI-OXIDE
DE CHROME.

L'acide chromique et le sesqui-oxide de chrome peuvent s'unir en plusieurs proportions. Lorsqu'on soumet à une douce chaleur l'azotate de chrome, ce sel laisse pour résidu une masse spongieuse qui a pour composition CrO^2 , et que l'on peut considérer comme un chromate de sesqui-oxide de chrome basique : $3(\text{CrO}^2) = \text{Cr}^2\text{O}^3, \text{CrO}^3$.

Le chromate neutre de sesqui-oxide de chrome $\text{Cr}^2\text{O}^3, 3\text{CrO}^3$, considéré pendant longtemps comme un oxide intermédiaire particulier, se prépare en versant goutte à goutte une solution de chromate de potasse dans un sel de sesqui-oxide de chrome neutre : $3(\text{KO}, \text{CrO}^3) + \text{Cr}^2\text{O}^3, (\text{SO})^3 = 3\text{KO}, \text{SO}^3 + \text{Cr}^2\text{O}^3, 3\text{CrO}^3$.

Le mode de formation de ce composé et ses réactions doivent le faire considérer comme un chromate neutre de sesqui-oxide de chrome. Des lavages prolongés lui enlèvent l'acide chromique, et laissent pour résidu du sesqui-oxide de chrome. Mêlé à une dissolution froide d'acétate de plomb, il produit de l'acétate de chrome et du chromate de plomb. L'acide chlorhydrique le dissout en se colorant en vert, et l'ammoniaque précipite le sesqui-oxide de chrome de cette dissolution.

On obtient un autre chromate de sesqui-oxide de chrome en précipitant l'alun de chrome par le chromate de potasse. Le composé jaune verdâtre qui se forme dans cette réaction a été analysé par M. Rammeisberg, qui lui a trouvé pour formule : $(\text{Cr}^2\text{O}^3)^3, (\text{CrO}^3)^2, 9\text{HO}$.

D'après M. Maus, en saturant avec de l'hydrate de sesqui-oxide de chrome une dissolution d'acide chromique, il se produit un composé soluble, d'un rouge-brun, qui a pour formule : $\text{Cr}^2\text{O}^3, 4\text{CrO}^3$: ce composé, traité par la potasse, forme un précipité brun que M. Berzélius assimile à l'oxide CrO^2 .

SESQUI-OXIDE DE CHROME. Cr^2O^3 .

Le sesqui-oxide de chrome est un des composés de chrome les plus intéressants; nous l'examinerons à l'état anhydre et hydraté.

Sesqui-oxide de chrome anhydre.

Ce corps est d'un beau vert foncé, insoluble dans l'eau et dans les alcalis; il se dissout dans les acides lorsqu'il n'a pas été calciné; mais si on le porte au rouge naissant, il devient complètement inattaquable par les acides, et présente un phénomène d'incandescence remarquable.

Cet oxide est indécomposable par la chaleur, irréductible par l'hydrogène, et n'est décomposé par le charbon qu'à une température très élevée.

D'après M. Krüger, le sesqui-oxide de chrome chauffé au rouge vif

perd une partie de son oxygène ; lorsqu'on le maintient au rouge sombre, il absorbe au contraire de l'oxygène et se transforme en deutocide de chrome CrO^2 .

Le soufre est sans action sur cet oxide ; mais les vapeurs de sulfure de carbone le font passer à l'état de sulfure de chrome.

Les verres et le borax le dissolvent sous l'influence de la chaleur, et se colorent en vert.

Les alcalis chauffés au contact de l'air avec l'oxide de chrome transforment cet oxide en chromates.

Le sesqui-oxide de chrome anhydre peut être obtenu par les méthodes suivantes :

1° En calcinant dans un creuset de platine le chromate de protoxide de mercure ; il se dégage du mercure et de l'oxygène, et l'oxide de chrome reste sous la forme d'une poudre d'un beau vert : $2(\text{Hg}^2\text{O}, \text{CrO}^3) = \text{Cr}^2\text{O}^3 + \text{O}^5 + 2\text{Hg}$;

2° En calcinant l'hydrate de sesqui-oxide de chrome ;

3° En chauffant du bi-chromate de potasse avec son poids de soufre ; il se forme dans cette réaction, comme la démontré M. Lassaigue, de l'oxide de chrome et du sulfate de potasse : $\text{KO}, 2\text{CrO}^3 + \text{S} = \text{Cr}^2\text{O}^3 + \text{KO}, \text{SO}^3$; on enlève le sulfate de potasse au moyen de l'eau ;

4° En calcinant un mélange de 3 parties de chromate de potasse, et de 2 parties de sel ammoniac ; il se produit de l'oxide de chrome, de l'eau, de l'azote et du chlorure de potassium.

5° En calcinant du chromate de potasse dans un creuset brasqué ; il se forme du sesqui-oxide de chrome et du carbonate de potasse qu'on enlève par des lavages.

6° En chauffant au blanc du bichromate de potasse ; ce sel se transforme en oxide de chrome cristallin et en chromate de potasse neutre que l'on dissout dans l'eau : $2(\text{KO}, 2\text{CrO}^3) = \text{Cr}^2\text{O}^3 + 2(\text{KO}, \text{CrO}^3) + \text{O}^3$.

7° On produit de l'oxide de chrome cristallisé en belles paillettes vertes et quelquefois en cristaux très durs, en soumettant, sous l'influence d'une chaleur rouge, le chromate de potasse neutre à l'action du chlore ; il se forme du chlorure de potassium et de l'oxide de chrome cristallisé, et il se dégage de l'oxygène : $2(\text{KO}, \text{CrO}^3) + \text{Cl}^2 = 2\text{KCl} + \text{Cr}^2\text{O}^3 + \text{O}^5$ (Fremy).

8° On peut obtenir de l'oxide de chrome en cristaux durs et brillants, par un procédé que l'on doit à M. Wœhler, et qui consiste à faire passer dans un tube de porcelaine rouge des vapeurs d'acide chlorochromique : $2(\text{CrO}^2\text{Cl}) = \text{Cr}^2\text{O}^3 + 2\text{Cl} + \text{O}$. On obtient ainsi des cristaux d'un vert noirâtre, qui présentent la forme d'octaèdres, comme l'alumine et l'oxide de fer cristallisés, avec lesquels le sesqui-oxide de chrome est isomorphe. Ces cristaux sont aussi durs que le corindon, rayent le verre comme le diamant. Leur densité est de 5,21.

9° D'après M. Barian, on obtient l'oxide de chrome en poudre d'un vert pur, très propre à la peinture sur verre et sur porcelaine, en mêlant intimement 4 parties de bichromate de potasse avec une partie d'amidon, et en calcinant fortement le mélange dans un creuset. La masse est traitée par l'eau qui enlève le carbonate de potasse produit par la réaction de l'amidon sur le bichromate, et le résidu calciné une seconde fois laisse de l'oxide de chrome pur.

10° Le chromate d'ammoniaque se décompose avec incandescence par la chaleur, et laisse pour résidu du sesqui-oxide de chrome anhydre.

11° On peut enfin préparer l'oxide de chrome en enflammant un mélange de 240 p. de bichromate de potasse, 5 p. de sel ammoniac et 48 p. de poudre à tirer; le résidu bien lavé est du sesqui-oxide de chrome anhydre d'une belle couleur verte.

Hydrate de sesqui-oxide de chrome.

On obtient le sesqui-oxide de chrome hydraté en précipitant un sel de chrome par la potasse, ou mieux par l'ammoniaque; le précipité est d'un bleu verdâtre; après une dessiccation à la température ordinaire dans de l'air sec, il a pour formule : $\text{Cr}^2\text{O}^3, 10\text{HO}$.

Certains sels de chrome violets donnent, lorsqu'on les décompose par les alcalis, un précipité violet qui paraît être un hydrate d'oxide de chrome différent du précédent, et qui se dissout complètement dans l'ammoniaque; ce corps a peu de stabilité, et se transforme facilement en $\text{Cr}^2\text{O}^3, 10\text{HO}$.

M. Henri Loewel a même signalé dans ces derniers temps l'existence d'un oxide de chrome hydraté, qui produit avec les acides des sels d'un rouge carmin.

L'oxide de chrome hydraté est entièrement soluble dans la potasse et la soude, et forme une liqueur d'un beau vert; cette dissolution se décompose même spontanément, et laisse précipiter un oxide hydraté d'un vert d'herbe, qui a pour formule : $\text{Cr}^2\text{O}^2, 9\text{HO}$, et qui est complètement insoluble dans la potasse et la soude (Fremy).

Il existe donc au moins quatre hydrates de sesqui-oxide de chrome; l'hydrate bleu-verdâtre, soluble dans les alcalis $\text{Cr}^2\text{O}^3, 10\text{HO}$; l'hydrate vert, insoluble dans les alcalis $\text{Cr}^2\text{O}^3, 9\text{HO}$, et les hydrates violets et rouges, dont la composition est inconnue.

Le sesqui-oxide de chrome se déshydrate complètement à 200°.

ACIDE CHROMIQUE. CrO^3 .

L'acide chromique est noir lorsqu'on le chauffe, et rouge foncé après le refroidissement; il est sans odeur; sa saveur est styptique et désagréable; il teint la peau en jaune. Cet acide peut cristalliser en octaèdres oblongs qui sont hydratés. Il se décompose par la chaleur en sesqui-oxide d'

chrome et en oxygène : $2\text{CrO}^3 = \text{Cr}^2\text{O}^3 + \text{O}^3$; cette décomposition est souvent accompagnée d'un vif dégagement de lumière.

L'acide chromique est très soluble dans l'eau et déliquescent; sa dissolution est d'un jaune rougeâtre; il est également soluble dans l'alcool hydraté; cette dissolution se décompose par l'action de la chaleur ou de la lumière.

L'alcool anhydre réagit vivement sur l'acide chromique. Lorsqu'on jette quelques gouttes de ce liquide sur des cristaux d'acide chromique, l'alcool s'enflamme subitement.

L'acide chromique doit être considéré comme un oxidant énergique.

Une dissolution aqueuse de cet acide, exposée au soleil, se décompose lentement, dégage de l'oxygène, et laisse déposer du chromate de sesquioxide de chrome : $3(\text{CrO}^3) = \text{Cr}^2\text{O}^3, \text{Cr}^2\text{O}^3 + \text{O}^3$.

L'acide sulfurique décompose l'acide chromique sous l'influence de la chaleur, en dégage de l'oxygène et le transforme en sulfate de sesquioxide de chrome : $3\text{SO}^3 + 2\text{CrO}^3 = \text{Cr}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3 + \text{O}^3$. Aussi peut-on préparer de l'oxygène en faisant chauffer le bichromate de potasse avec de l'acide sulfurique qui élimine d'abord l'acide chromique, et le décompose ensuite. On doit prendre dans cette préparation, 5 p. de bichromate de potasse et 4 p. d'acide sulfurique concentré.

L'acide chromique est décomposé par l'acide sulfureux, et transformé en sulfate de sesquioxide de chrome : $2\text{CrO}^3 + 3\text{SO}^2 = \text{Cr}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3$.

L'acide sulfhydrique décompose aussi l'acide chromique; donne naissance à de l'eau, à du sesquioxide de chrome, et à un dépôt de soufre : $2\text{CrO}^3 + 3\text{HS} = 3\text{HO} + 3\text{S} + \text{Cr}^2\text{O}^3$.

L'acide chlorhydrique transforme, par l'ébullition, l'acide chromique en sesquichlorure de chrome, et dégage du chlore : $2\text{CrO}^3 + 6\text{HCl} = 6\text{HO} + \text{Cr}^2\text{Cl}^3 + \text{Cl}^3$.

Préparation.

On peut obtenir l'acide chromique en décomposant le chromate d'argent en léger excès par l'acide chlorhydrique, ou en traitant le bichromate de potasse par l'acide hydrofluosilicique; mais on suit ordinairement un procédé beaucoup plus expéditif qui permet de préparer en peu de temps 20 à 30 gr. d'acide chromique.

Ce procédé est dû à M. Fritzsche; il consiste à saturer l'eau de bichromate de potasse à 40 ou 50°, et à mêler peu à peu à cette dissolution, une fois et demie son volume d'acide sulfurique concentré du commerce. L'acide sulfurique forme avec la potasse du chromate, un sel acide qui reste en dissolution, tandis que l'acide chromique se dépose par le refroidissement du mélange en longues aiguilles rouges. Après la décantation de la liqueur acide, on enlève les cristaux avec un couteau de platine ou une plaque de verre; on les laisse s'égoutter, et on les porte sur la por-

celaine dégoûdée ou sur une brique, afin de les dessécher. Ces cristaux retiennent ordinairement un à deux centièmes d'acide sulfurique; on peut les purifier en les faisant dissoudre dans l'eau, et en précipitant la liqueur par une petite quantité de bichromate de barite; il se produit du sulfate de barite insoluble et de l'acide chromique; la dissolution donne, par l'évaporation dans le vide, des cristaux d'acide chromique pur.

COMBINAISON D'ACIDE CHROMIQUE ET D'ACIDE SULFURIQUE.

Cette combinaison signalée par M. Gay-Lussac n'avait pu être reproduite par plusieurs chimistes, mais les expériences récentes de M. Bollez confirment en tous points celles de M. Gay-Lussac, et ne laissent subsister aucun doute sur l'existence de cet acide double.

L'acide sulfurique concentré, mis à froid dans un flacon fermé, avec un excès d'acide chromique cristallisé, en dissout une quantité considérable; le mélange s'épaissit, et il s'en sépare bientôt des cristaux d'une couleur brune qui contiennent pour un équivalent d'acide chromique un, deux ou trois équivalents d'acide sulfurique. M. Bollez a retrouvé à l'un de ces composés la formule $\text{CrO}^3, \text{SO}^3, \text{HO}$, qui avait été indiquée par M. Gay-Lussac.

Ces acides doubles, dont les propriétés ont du reste été peu étudiées, sont décomposés par la plus faible quantité d'eau, ce qui explique comment l'acide sulfurique concentré peut précipiter l'acide chromique d'une dissolution aqueuse de chromate de potasse.

D'après M. Schrötter, on obtient avec l'acide sulfurique anhydre et l'acide chromique cristallisé, un acide double anhydre qui a pour formule: $\text{CrO}^3, (\text{SO}^3)^3$.

CHROMATES.

Les chromates dont les bases ne sont pas énergiques se décomposent par la chaleur; l'acide chromique perd la moitié de son oxygène et se transforme en sesqui-oxyde de chrome.

Les chromates alcalins et les chromates de chaux et de magnésie sont solubles dans l'eau, les autres chromates sont insolubles.

Tous ces sels sont décomposés par l'acide chlorhydrique avec dégagement de chlore: $2(\text{KO}, \text{CrO}^3) + 8\text{HCl} = 8\text{HO} + 2\text{KCl} + \text{Cr}^2\text{Cl}^3 + 3\text{Cl}$.

Les chromates solubles sont ramenés, en présence d'un acide, à l'état de sels de sesqui-oxyde de chrome, par l'acide sulfureux, l'acide sulfhydrique, l'alcool, et un grand nombre de substances organiques.

Les chromates alcalins neutres sont jaunes; les chromates acides sont un rouge orangé. Ces sels ont un pouvoir tinctorial très intense; une quantité presque impondérable suffit pour teindre en jaune un litre d'eau. Les chromates solubles précipitent en jaune les sels de plomb et

de bismuth, en rouge les sels de mercure, en rouge foncé les sels d'argent.

Dans les chromates neutres, la quantité d'oxygène de l'acide est à celle de la base comme 3 : 1.

CHROMATE NEUTRE DE POTASSE. KO,CrO_3 .

Ce sel est d'un jaune citrin ; il devient rouge quand on le chauffe, et reprend sa couleur jaune par le refroidissement. 100 parties d'eau à 15° en dissolvent 48 parties ; l'eau bouillante en prend plusieurs fois son poids. Cette différence de solubilité à chaud et à froid permet de purifier facilement par cristallisation le chromate de potasse.

Le chromate de potasse jouit d'une faculté colorante très puissante ; une partie de ce sel colore sensiblement 40,000 parties d'eau. Il cristallise en prismes droits rhomboïdaux, transparents, inaltérables à l'air et toujours anhydres. Il est insoluble dans l'alcool. Sa saveur est amère et désagréable. Il est vénéneux à faible dose ; sa réaction est alcaline.

L'acide chromique et les acides énergiques le transforment en bichromate de potasse qui est d'un jaune rougeâtre.

Le chromate neutre de potasse est indécomposable par la chaleur, et fusible au rouge.

Préparation.

On obtient le chromate neutre de potasse en calcinant dans un four à réverbère 2 parties de fer chromé avec 1 partie d'azotate de potasse.

Le fer chromé est généralement considéré comme une combinaison de sesqui-oxyde de fer et de protoxyde de chrome, qui est mélangée à du peroxyde de fer, de l'alumine, de la magnésie et de la silice.*

Sous l'influence de la chaleur, l'azotate de potasse transforme le minerai de chrome en un mélange de chromate, d'aluminate et de silicate de potasse. La masse calcinée est traitée par l'eau bouillante et sursaturée avec l'acide sulfurique étendu, ou avec l'acide azotique qui précipitent la silice et l'alumine. La dissolution évaporée donne des cristaux de bichromate de potasse qu'on sépare assez facilement par cristallisation, du sulfate ou de l'azotate de potasse.

En saturant le bichromate, par du carbonate de potasse, on obtient le chromate neutre qui cristallise par la concentration et le refroidissement des liqueurs.

D'après M. Jacquelin, on peut obtenir économiquement le bichromate de potasse, et par suite le chromate neutre de potasse et les chromates insolubles, en chauffant le minerai de chrome avec de la craie, sous l'influence d'une flamme oxidante. La masse calcinée contient du chromate de chaux ; elle est délayée dans l'eau et mêlée à de l'acide sulfurique faible, qu'on ajoute en léger excès. Il ne reste plus

qu'à décomposer le bichromate de chaux par le carbonate de potasse, à filtrer et à évaporer les liqueurs pour obtenir le bichromate de potasse cristallisé.

Le tableau suivant indique la composition des différents fers chromés qui servent à préparer le chromate de potasse.

	Var.	L'Isle-à-Vaches.	Silésie.	Baltimore.	Oural.	Styrie.
Oxide de chrome. . .	37	37,0	32,3	51,6	53,0	55,5
Peroxyde de fer. . . .	35	36,0	41,0	35,0	34,0	33,0
Alumine	24	24,5	16,0	10,0	11,0	6,0
Silice.	2	5,0	8,0	3,0	4,0	2,0

Le fer chromé pur est en grains très petits, ou en octaèdres réguliers, d'un noir pur, éclatants comme la houille, et assez durs pour rayer le verre. On le rencontre ordinairement en rognons dans les roches de serpentine (Var).

BICHROMATE DE POTASSE. $\text{KO}, 2\text{CrO}^3$.

Ce sel cristallise en tables rectangulaires d'une couleur rouge-jaunâtre foncée; sa saveur est amère et métallique. L'eau froide en dissout la dixième partie de son poids; il est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante; l'alcool ne le dissout pas: ce sel est inaltérable à l'air; il est toujours anhydre, même lorsqu'il a cristallisé dans l'eau à de très basses températures.

Le bichromate de potasse éprouve facilement la fusion ignée, et donne en se refroidissant une masse d'un rouge foncé qui s'exfolie rapidement, et se réduit, d'après M. Mitscherlich, en une multitude de petits cristaux qui ont la même forme que ceux obtenus par la voie humide.

A une température très élevée, le bichromate de potasse perd de l'oxygène, se change en chromate neutre de potasse et en sesqui-oxide de chrome, qui est cristallin et d'une belle couleur verte: $\text{KO}, (\text{CrO}^3)^2 = \text{KO}, \text{CrO}^3 + \text{CrO}^{1\frac{1}{2}} + \text{O}^{\frac{1}{2}}$.

Les corps avides d'oxygène, tels que le charbon et le soufre, décomposent plus facilement le bichromate de potasse que le chromate neutre. Le charbon produit de l'acide carbonique et un résidu de carbonate de potasse et de sesqui-oxide de chrome; le soufre donne naissance à un mélange de sulfate de potasse, de sulfure de potassium et de sesqui-oxide de chrome.

On prépare le bichromate de potasse, en traitant une dissolution de chromate neutre par un acide énergique et particulièrement par l'acide azotique. Ce sel est purifié par des cristallisations successives.

Le bichromate de potasse se combine avec le sulfate de potasse et

forme⁴ des cristaux d'un rouge clair qui sont très solubles, et fusibles sans décomposition; ils ont pour formule : $\text{KO}, (\text{CrO}_3)_2, (\text{KO}, \text{SO}_3)$.

TRICHROMATE DE POTASSE. $\text{KO}, 3\text{CrO}_3$.

On obtient ce sel, d'après M. Mitscherlich en traitant le bichromate de potasse par un excès d'acide azotique. Il se dépose en cristaux anhydres d'un rouge foncé.

BICHROMATE DE CHLORURE DE POTASSIUM. $\text{KCl}, 2\text{CrO}_3$.

Ce sel a été découvert par M. Péligot, qui l'a obtenu en soumettant à l'ébullition une dissolution de bichromate de potasse avec de l'acide chlorhydrique : $\text{KO}, 2\text{CrO}_3 + \text{HCl} = \text{KCl}, (\text{CrO}_3)_2 + \text{HO}$.

On doit éviter de faire bouillir la liqueur pendant trop longtemps avec un excès d'acide chlorhydrique, parce que le sel serait lui-même décomposé en chlorure de potassium, en chlore et en chlorure de chrome : $\text{KCl}, 2\text{CrO}_3 + 6\text{HCl} = \text{KCl} + 6\text{HO} + \text{Cr}^2\text{Cl}_3 + \text{Cl}^3$. Il faut arrêter l'ébullition au moment où le chlore commence à se dégager.

Ce sel peut encore être obtenu en mélangeant de l'acide chromique à du chlorure de potassium.

Le bichromate de chlorure de potassium est d'un jaune rougeâtre comme le bichromate de potasse; il cristallise en prismes droits à base rectangulaire, volumineux, d'une grande régularité, et inaltérables à l'air : l'eau le décompose en acide chlorhydrique et en bichromate de potasse : $\text{KCl}, 2\text{CrO}_3 + \text{HO} = \text{HCl} + \text{KO}, 2\text{CrO}_3$.

Une petite quantité d'acide chlorhydrique donne de la stabilité au bichromate de chlorure de potassium.

ACIDE PERCHROMIQUE. Cr^2O_7 .

On doit à M. Barreswil la découverte d'un acide du chrome plus oxygéné que l'acide chromique, et correspondant à l'acide permanganique.

Cet acide s'obtient en dissolvant du bi-oxyde de barium dans un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide chromique, ou en traitant simplement l'acide chromique par l'eau oxygénée.

L'acide perchromique est d'un bleu très pur; lorsqu'on agite sa dissolution aqueuse avec de l'éther, elle se décolore complètement, et l'éther dissout l'acide perchromique en prenant une teinte d'un bleu foncé. L'acide perchromique est incristallisable, très peu stable, et se décompose même spontanément en acide chromique et en oxygène; il ne paraît pas se combiner aux bases énergiques. M. Barreswil l'a obtenu en

combinaison avec quelques alcalis organiques, et principalement avec la quinine.

SELS DE PROTOXIDE DE CHROME.

Les sels de protoxide de chrome ont été découverts par M. Péligot; on ne connaît jusqu'à présent que l'acétate, le protochlorure, et le sulfate double de protoxide de chrome et de potasse.

Ces sels sont peu stables, l'oxigène de l'air les transforme très rapidement en sels de sesqui-oxide. Il se reconnaissent aux caractères suivants :

Potasse. — Précipité brun de deutoxide de chrome Cr^3O^4 , accompagné d'un dégagement d'hydrogène.

Ammoniaque. — Précipité blanc verdâtre.

Monosulfure de potassium. — Précipité noir.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité jaune verdâtre.

Chromate de potasse. — Précipité brun.

Bichlorure de mercure. — Précipité de protochlorure de mercure.

Bichlorure de cuivre. — Précipité blanc de protochlorure de cuivre.

Chlorure d'or. — Précipité d'or accompagné d'un dégagement d'hydrogène.

SELS DE SESQUI-OXIDE DE CHROME.

Les sels de sesqui-oxide de chrome sont d'un beau vert émeraude, ou de couleur améthiste ou d'un rouge carmin. Il est à présumer, d'après M. Henri Lœwel, que les sels de chrome verts, violets et rouges, sont formés par des hydrates de sesqui-oxide de chrome différents. Ils se comportent de la manière suivante avec les réactifs :

Potasse et soude. — Précipité verdâtre, soluble dans un excès de réactif, et donnant alors une belle liqueur verte, d'où l'oxide se précipite par l'action de la chaleur.

Ammoniaque. — Précipité d'un gris verdâtre, insoluble dans un excès de réactif si le sel de chrome est vert, mais se dissolvant complètement en donnant une liqueur rougeâtre si le sel est à l'état violet.

Carbonate alcalin. — Précipité vert, se dissolvant dans un excès de réactif.

Phosphate de soude. — Précipité vert, soluble dans un excès de réactif.

Acide oxalique. Cyanoferrure de potassium. Cyanoferride de potassium. — Pas de précipité.

Sulphhydrate d'ammoniaque. — Précipité d'hydrate de sesqui-oxide de chrome.

Acide sulfhydrique. — Pas de précipité.

Les sels de sesqui-oxide de chrome, fondus avec du borax, le colorent en vert foncé; chauffés avec de l'azotate de potasse, ces sels se transfor-

ment en chromate jaune de potasse qui est caractérisé par un pouvoir tinctorial très intense.

Dosage du chrome.

Lorsque le chrome existe dans une liqueur à l'état de sesqui-oxide, on le précipite ordinairement par l'ammoniaque; pour que l'oxide se précipite complètement, il est indispensable de chauffer légèrement la liqueur : l'hydrate de sesqui-oxide de chrome est alors lavé, calciné et pesé.

La calcination du sesqui-oxide de chrome doit être opérée dans un creuset de platine garni de son couvercle, car lorsque cet oxide devient rouge, il se manifeste tout-à-coup une déflagration qui peut déterminer la projection d'une certaine quantité d'oxide.

Si la dissolution contient de l'acide chromique, on peut, lorsque la liqueur est neutre, précipiter le chrome à l'état de chromate de barite, ou de chromate de plomb si elle est légèrement acide; on calcule alors la quantité d'acide chromique d'après le poids des précipités obtenus. Toutefois, on obtient un résultat plus exact en réduisant le chromate à l'état de sesqui-chlorure de chrome, et précipitant alors l'oxide par l'ammoniaque; cette réduction s'opère facilement en acidulant la liqueur par l'acide chlorhydrique, et en y faisant passer un courant d'acide sulfhydrique.

PROTOCHLORURE DE CHROME. CrCl_3 .

Ce chlorure, signalé d'abord par M. Moberg, s'obtient, d'après M. Péligot, en faisant passer un courant d'hydrogène pur et parfaitement sec sur le sesquichlorure de chrome chauffé au rouge.

Le protochlorure de chrome est blanc; il se dissout dans l'eau sans laisser de résidu s'il est pur. Sa dissolution est bleue; elle absorbe rapidement l'oxygène, et le protochlorure qu'elle contient se change en un oxichlorure $\text{Cr}^2\text{Cl}^2\text{O}$ découvert par M. Péligot, et que ce chimiste considère comme du sesquichlorure de chrome dans lequel un équivalent de chlore est remplacé par un équivalent d'oxygène.

L'acétate de soude forme dans une dissolution de protochlorure de chrome un précipité rouge cristallin d'acétate de protoxide de chrome qui a pour formule : $\text{CrO}, \text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2, \text{HO}$.

Le protochlorure de chrome présente, comme les sels de fer au minimum, la propriété d'absorber le bi-oxide d'azote.

En mettant du protochlorure de chrome en contact avec une dissolution de sulfate de potasse saturée à froid, et en ajoutant à ce mélange une quantité d'alcool suffisante pour y faire naître un léger précipité, on obtient, au bout de quelques semaines, des prismes rhomboïdaux de cou-

leur bleue. La dissolution doit remplir entièrement un flacon à l'émeri qu'on maintient bien fermé, afin d'éviter l'accès de l'air. Le sel qui s'est déposé est isomorphe avec le sulfate double de protoxide de fer et de potasse; sa composition est représentée par la formule : $(\text{CrO}, \text{SO}^3)_2(\text{KO}, \text{SO}^3)$, 6HO . La dissolution de ce sel est bleue; elle verdit rapidement par le contact de l'air.

SESQUICHLORURE DE CHROME. Cr^2Cl^3 .

Ce chlorure anhydre est d'une belle couleur fleur de pêcher: il cristallise en larges lames, qui ont une certaine transparence et s'étendent sur la peau comme du talc.

M. Péligot a appelé l'attention des chimistes sur une propriété remarquable que présente le sesqui-chlorure de chrome. Ce corps est presque insoluble dans l'eau froide, et ne se dissout qu'avec une extrême lenteur dans l'eau bouillante; mais lorsqu'on le met en contact avec la plus faible quantité de protochlorure de chrome, le mélange s'échauffe, et le sesqui-chlorure se dissout rapidement dans l'eau. Il suffit de 1/10000 de protochlorure pour produire ce singulier phénomène.

Plusieurs corps, et principalement le chlorure d'étain, peuvent agir comme le protochlorure de chrome, et déterminer la solubilité du sesqui-chlorure dans l'eau, mais avec plus de lenteur (Pelouze).

La dissolution que l'on obtient ainsi est verte, et ne diffère en rien de celle qui se forme en dissolvant l'hydrate de sesqui-oxide de chrome dans l'acide chlorhydrique.

On prépare le sesqui-chlorure de chrome anhydre, en chauffant au rouge, dans un courant de chlore, un mélange d'oxide de chrome et de charbon. On forme avec ces deux substances et une petite quantité d'eau, des boulettes que l'on calcine dans un creuset de terre, et qu'on introduit ensuite dans un tube de porcelaine, à travers lequel on fait passer le chlore desséché; il se sublime de belles lames, fleur de pêcher, qui viennent se déposer pour la plus grande partie au-dessus du mélange, ou qui se condensent dans une allonge adaptée au tube de porcelaine.

CHLORHYDRATE DE SESQUI-OXIDE DE CHROME. $\text{Cr}^2\text{Cl}^3, (\text{HCl})^3, 6\text{HO}$.

Ce corps fut considéré pour la première fois par M. Chevreul comme un chlorhydrate d'oxide; cette opinion a été confirmée par les expériences récentes de M. Lœwel. On obtient le chlorhydrate de sesqui-oxide de chrome: 1° en dissolvant dans l'eau le sesquichlorure de chrome anhydre à l'aide du protochlorure; 2° en traitant l'hydrate de sesqui-oxide de chrome par l'acide chlorhydrique; 3° en faisant

chauffer du chromate de potasse avec un excès d'acide chlorhydrique. La transformation du chromate de potasse en chlorhydrate de chrome, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, est beaucoup plus rapide, lorsqu'on ajoute dans la liqueur une petite quantité d'alcool qui réduit l'acide chromique.

Le chlorhydrate de chrome se présente sous la forme d'une masse verte, déliquescente. Une température qui dépasse 100° le décompose et produit des oxichlorures signalés par M. Moberg.

Lorsqu'on le chauffe à 200° dans un courant d'acide chlorhydrique ou de chlore, il perd à l'état d'eau tout l'hydrogène qu'il contient, et se change en sesquichlorure anhydre violet : Cr^2Cl^3 .

La dissolution de chlorhydrate de sesquichlorure de chrome récemment préparée ne laisse précipiter par un sel d'argent employé à froid, comme l'a reconnu M. Péligot, que les deux tiers du chlore qu'elle contient. La liqueur séparée du chlorure d'argent se trouble avec le temps sous l'influence de l'excès du sel d'argent, et fournit par une évaporation spontanée des cristaux verts, dont la composition est représentée par la formule : $\text{Cr}^2\text{O}^2\text{Cl}, (\text{HCl})^2, 10\text{HO}$. On obtient ces mêmes cristaux en évaporant dans un air sec le liquide formé par l'action de l'acide chlorhydrique et de l'alcool sur le chromate de plomb, ou bien de l'acide chlorhydrique sur le sesqui-oxide de chrome hydraté. Ces cristaux, chauffés dans une étuve, laissent d'abord dégager de l'eau et de l'acide chlorhydrique, puis se transforment en une masse d'une couleur gris-lilas, spongieuse, très avide d'humidité; cette masse, entièrement soluble dans l'eau qu'elle colore en vert, n'abandonne qu'une partie de son chrome, quand on la met en contact avec un sel d'argent; elle a pour formule : $\text{Cr}^2\text{O}^2\text{Cl}, \text{HCl}, \text{HO}$.

On obtient le composé $\text{Cr}^2\text{O}^2\text{Cl}$ en ajoutant à la dissolution verte $(\text{HCl})^2, \text{Cr}^2\text{O}^2\text{Cl}$ deux équivalents de barite; on traite la liqueur par l'alcool qui précipite le chlorure de barium, et on l'évapore dans le vide; il reste une substance d'apparence résineuse, dont la composition est représentée par la formule : $\text{Cr}^2\text{O}^2\text{Cl}, 3\text{HO}$ (M. Péligot).

D'après M. Loewel, le chlorhydrate de sesqui-oxide de chrome peut exister dans un état isomérique particulier; il présente alors une couleur bleue-violette, et sous cette nouvelle modification, le chlore qu'il contient est entièrement précipité à froid par les sels d'argent.

La dissolution bleue de chlorhydrate de sesqui-oxide de chrome passe rapidement à la modification verte par l'ébullition, et lorsqu'elle est froide, elle cesse d'être entièrement précipitée par l'azotate d'argent.

Le chlorhydrate de sesqui-oxide de chrome d'un bleu violet, se prépare en traitant par le chlorure de barium la dissolution violette de sulfate de chrome neutre $\text{CrO}^3, 3\text{SO}^3$, ou en décomposant l'un des sels violets de sesqui-oxide de chrome par la potasse, lavant le précipité d'hy-

drate d'un gris-bleu qui se forme, et le dissolvant à froid dans de l'acide chlorhydrique.

SULFURE DE CHROME. Cr^2S^3 .

Le sulfure de chrome est insoluble, insipide, amorphe, d'un gris terne, pouvant acquérir de l'éclat par le frottement, insoluble dans la potasse et dans le sulfure de potassium, soluble dans l'acide azotique, et surtout dans l'eau régale.

On le prépare ordinairement en exposant le sesqui-oxide de chrome dans un tube de porcelaine que l'on fait rougir, à l'action des vapeurs de sulfure de carbone, ou en fondant à une température très élevée l'oxide de chrome avec le persulfure de potassium; il présente alors l'aspect du graphite, et paraît cristallin.

Lorsqu'on verse un sulfure soluble dans un sel de sesqui-oxide de chrome, il se dégage de l'acide sulfhydrique, et il se dépose de l'hydrate de sesqui-oxide de chrome, qui ne contient pas de sulfure de chrome : $\text{Cr}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3 + 3\text{MS} + 3\text{HO} = 3\text{HS} + 3(\text{MO}, \text{SO}^3) + \text{Cr}^2\text{O}^3$. Dans cette réaction, les sels de chrome se comportent comme les sels d'alumine.

D'après M. Kopp, le sulfate de chrome chauffé dans l'hydrogène, au rouge sombre, dégage de l'eau, de l'acide sulfureux et du soufre, et laisse un résidu pyrophorique d'un sulfure brun noirâtre, qui aurait pour formule CrS , et qui correspondrait au protochlorure, CrCl .

On a signalé l'existence d'un sulfure de chrome correspondant à l'acide chromique; ce composé est très peu stable.

AZOTURE DE CHROME. Cr^2Az^5 .

On obtient l'azoture de chrome, selon M. Schroetter, en chauffant le sesquichlorure de chrome dans un courant de gaz ammoniac sec; ce corps a l'aspect d'une poudre brune, insoluble, il s'enflamme lorsqu'on le chauffe à l'air, et brûle avec un grand éclat en se changeant en sesqui-oxide de chrome et en dégageant de l'azote.

PHOSPHURE DE CHROME. Cr^2Ph .

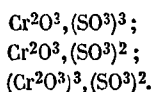
On prépare le phosphure de chrome en unissant directement le chrome au phosphore, ou mieux en chauffant au feu de forge le phosphate de chrome dans un creuset brasqué. M. H. Rose a aussi préparé le phosphure de chrome, en exposant le sesquichlorure de chrome anhydre à un courant d'hydrogène phosphoré, sous l'influence d'une chaleur élevée; ce phosphure ainsi obtenu a l'apparence d'une poudre noire; sa formule est Cr^2Ph ; il est insoluble dans les acides, et inattaquable par les dissolutions alcalines.

AZOTATE DE SESQUI-OXIDE DE CHROME. $\text{Cr}^2\text{O}^3, 3\text{AzO}^5$.

Ce sel se prépare en dissolvant l'hydrate de sesqui-oxide de chrome dans l'acide azotique. Il est vert, très soluble dans l'eau, et facilement décomposable par la chaleur. Les alcalis en précipitent un sous-sel rouge-brun, qu'on peut aussi obtenir en décomposant l'azotate neutre à une température ménagée.

SULFATES DE SESQUI-OXIDE DE CHROME.

L'acide sulfurique forme avec le sesqui-oxide de chrome plusieurs sels qui ont pour formules :



Le sulfate neutre $\text{Cr}^2\text{O}^3, (\text{SO}^3)^3$, se présente sous trois modifications isomériques, ainsi que le montrent les observations de M. Lœwel et celles de M. Schœtter. Il peut être violet, vert ou rouge; nous l'examinerons sous ces trois modifications.

1° *Sulfate neutre de couleur violette.* — Pour obtenir ce sel, on abandonne pendant quelques semaines, dans un vase mal fermé, un mélange de 8 parties d'hydrate de sesqui-oxide de chrome desséché à 100°, et de 8 à 10 parties d'acide sulfurique concentré. La dissolution, d'abord verte, bleuit peu à peu, et se change en une masse cristalline d'un bleu verdâtre, qu'on redissout dans l'eau. Cette liqueur, mêlée avec de l'alcool, laisse précipiter une poudre cristalline d'un bleu violet qu'on dissout une dernière fois dans de l'eau alcoolisée et qui laisse peu à peu déposer des octaèdres réguliers, ayant pour formule : $\text{Cr}^2\text{O}^3, (\text{SO}^3)^3, 15\text{HO}$.

2° *Sulfate neutre de couleur verte.* — On produit ce sel, soit en dissolvant le sesqui-oxide de chrome, à une douce chaleur, dans l'acide sulfurique concentré, soit en faisant chauffer le sulfate violet.

Ce sel contient, comme le sulfate précédent, 15 équivalents d'eau de cristallisation, et en perd 10 équivalents à 100°, en éprouvant d'abord la fusion aqueuse. Il se dissout dans l'alcool, et communique à ce liquide une couleur bleue, tandis que la solution du sulfate violet est précipitée par l'alcool.

D'après M. Lœwel, le sulfate de chrome vert n'est pas complètement décomposé à froid par un excès de sels de barite : la dissolution se trouble fortement par l'ébullition, et laisse précipiter une nouvelle quantité de sulfate de barite. Le sulfate de la modification violette est au contraire entièrement décomposé par une dissolution froide d'un sel de barite. Nous avons déjà signalé une différence semblable entre le sesqui-

chlorure vert et le sesquichlorure violet, relativement à leur action sur les sels d'argent.

3° *Sulfate neutre de couleur rouge.* — Ce sel se distingue des deux autres sulfates par son insolubilité dans l'eau.

On l'obtient en chauffant le sulfate bleu ou vert avec un excès d'acide sulfurique jusqu'à 200° environ. Le mélange fond et produit une masse translucide d'un jaune clair, qui, après l'évaporation de l'acide, laisse pour résidu du sulfate de chrome neutre de couleur rouge. Ce sel est anhydre et insoluble dans les acides sulfurique, chlorhydrique, azotique concentrés, et même dans l'eau régale.

Les sulfates basiques de sesqui-oxyde de chrome ne présentent que peu d'intérêt.

ALUNS DE CHROME.

Le sesqui-oxyde de chrome forme comme l'alumine et le sesqui-oxyde de fer, avec lesquels il est isomorphe, plusieurs séries de sels doubles, neutres ou basiques, dont le plus important correspond à l'alun ordinaire.

Le sulfate de sesqui-oxyde de chrome appartenant à la modification violette s'unit aux sulfates alcalins, et produit des aluns qui ont les mêmes formes cristallines, et qui contiennent la même quantité d'eau que les sels correspondants à base d'alumine.

Les aluns de chrome appartenant à la modification verte, sont au contraire incristallisables et présentent l'aspect d'une masse verte transparente.

Les aluns de chrome dont la composition a été déterminée sont les suivants :

$(\text{KO}, \text{SO}^3), (\text{Cr}^2\text{O}^3, (\text{SO}^3)^3), 24\text{HO} =$ Alun de chrome à base de potasse ;

$(\text{NaO}, \text{SO}^3), (\text{Cr}^2\text{O}^3, (\text{SO}^3)^3), 24\text{HO} =$ Alun de chrome à base de soude ;

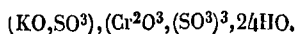
$(\text{AzH}^3, \text{HO}, \text{SO}^3), (\text{Cr}^2\text{O}^3, (\text{SO}^3)^3), 24\text{HO} =$ Alun de chrome à base d'ammoniaque.

Il existe aussi des aluns basiques de chrome qui correspondent par leur composition aux aluns basiques d'alumine et de sesqui-oxyde de fer.

Nous décrirons seulement l'alun de chrome à base de potasse.

ALUN DE CHROME A BASE DE POTASSE.

Ce sel est employé depuis quelques années en teinture ; il a pour formule :



Il cristallise en beaux octaèdres réguliers, d'un rouge pourpre foncé, qui, vus par transmission, sont d'un rouge rubis. Il est insoluble dans l'alcool ; sa dissolution aqueuse est d'un bleu violet sale ; elle reproduit

par l'évaporation spontanée le même alun de chrome ; mais entre 70 et 80°, elle devient rapidement verte. Alors les deux sulfates qui constituaient l'alun se séparent, ou, ce qui est plus vraisemblable, l'alun change de nature et passe de la modification violette à la modification verte et incristallisable. Cette dernière supposition se trouve confirmée par l'expérience suivante. Si on traite la masse verte par l'alcool, ce liquide ne dissout qu'une quantité très faible de sulfate de chrome vert, tandis que si ce dernier sel s'était produit lorsque l'alun a été chauffé à 80°, il se serait dissous entièrement dans l'alcool.

Quand on verse goutte à goutte une dissolution d'alun de chrome dans un excès d'ammoniaque caustique, une partie du sesqui-oxide de chrome se précipite à l'état d'hydrate d'un vert grisâtre, tandis que l'autre partie reste dans la dissolution et la colore en rouge. Le précipité produit par l'ammoniaque diffère de l'oxide de chrome vert ordinaire en ce qu'il donne une dissolution violette lorsqu'on le dissout dans l'acide sulfurique. La liqueur ne devient verte qu'à une température voisine de son point d'ébullition.

Si l'on décompose l'alun de chrome par une quantité d'ammoniaque caustique insuffisante pour déterminer la dissolution du précipité, l'hydrate qui se dépose présente une couleur violette tirant sur le gris. Ce précipité, lavé et mis en contact avec un excès d'ammoniaque pendant plusieurs jours, devient d'un violet pur, et forme ensuite avec l'acide sulfurique une dissolution d'un rouge de vin. Ce sulfate, chauffé à 100°, bleuit, mais ne devient pas vert, même après un temps assez long. L'ammoniaque y produit un précipité violet ; la dissolution retient du sesqui-oxide de chrome et reste rouge. Le carbonate de soude ne trouble ce sulfate rouge qu'au bout de quelque temps, et y forme un précipité violet. Le phosphate de soude y produit un précipité violet qui devient vert par l'ébullition.

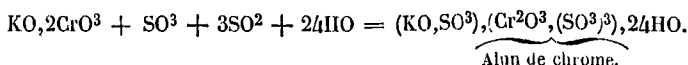
Ces faits, que l'on doit en partie à M. Lœwel, sont d'une importance incontestable, et démontrent qu'il existe plusieurs hydrates d'oxide de chrome pouvant former, avec les acides, des sels différents ; mais quelques points restent encore à éclaircir, et une nouvelle étude des hydrates d'oxide de chrome et des modifications que subissent les sels de chrome sous l'influence de la chaleur, présenterait beaucoup d'intérêt.

Préparation.

L'alun de chrome pourrait être préparé en abandonnant à une évaporation spontanée un mélange de sulfate de chrome violet et de sulfate de potasse ; mais il est plus facile d'obtenir cet alun, en chauffant légèrement le bichromate de potasse avec de l'acide sulfurique et de l'acide sulfureux, ou en traitant le bichromate de potasse par un mélange d'acide sulfurique et d'alcool. L'acide sulfureux et l'alcool enlèvent à

l'acide chromique la moitié de son oxygène, et le convertissent en oxyde de chrome qui s'unit ensuite à l'acide sulfurique et au sulfate de potasse. Nous donnerons les proportions à employer pour préparer l'alun de chrome par ces deux procédés :

1° On mêle 3 parties d'une dissolution saturée de chromate de potasse avec 1 partie d'acide sulfurique concentré, et on fait passer dans la dissolution un courant d'acide sulfureux :



La liqueur laisse déposer au bout de quelques heures des cristaux octaédriques d'alun de chrome.

2° On dissout à une douce chaleur 150 grammes de bichromate de potasse dans un peu moins d'un litre d'eau, et 250 grammes d'acide sulfurique; on laisse refroidir, puis on ajoute peu à peu au mélange, 60 grammes d'alcool, on le laisse refroidir lentement, et au bout de vingt-quatre heures on trouve au fond du vase de 140 à 160 grammes de cristaux octaédriques d'alun de chrome.

CARBONATE DE SESQUI-OXIDE DE CHROME.

Quand on verse un carbonate soluble dans un sel de sesqui-oxyde de chrome neutre, il se forme un précipité d'un gris verdâtre qui a pour composition : $(\text{Cr}^2\text{O}^3)^1, \text{CO}^2, \text{HO}$.

Ce sel basique se dissout à chaud dans un excès de carbonate alcalin.

Le carbonate neutre de sesqui-oxyde de chrome n'est pas connu.

BICHROMATE DE PERCHLORURE DE CHROME, OU ACIDE CHLOROCHROMIQUE. $(\text{CrO}^3)^2, \text{CrCl}^3$.

Ce corps a été considéré pendant longtemps comme un perchlorure de chrome correspondant à l'acide chromique; on le représentait par la formule : CrCl^3 . Sa véritable composition fut établie par M. H. Rose.

Il est liquide; d'un rouge foncé; sa densité est de 1,71. Il entre en ébullition à 121°; sa densité de vapeur est de 5,548. Versé dans l'eau, il tombe au fond de ce liquide, et se décompose bientôt en acide chlorhydrique et en acide chromique : $(\text{CrO}^3)^2, \text{CrCl}^3 + 3\text{HO} = 3\text{CrO}^3 + 3\text{HCl}$. Sa vapeur est d'un jaune rouge.

Ce corps agit comme un oxydant et un chlorurant énergique; il oxyde les éléments de l'acide sulfhydrique, des phosphures d'hydrogène, du gaz oléfiant, des huiles essentielles, etc.; il enflamme l'alcool, attaque le soufre et le mercure; il éprouve à la longue une décom-

position spontanée, même lorsqu'il est enfermé dans des tubes de verre bouchés.

Si l'on fait passer sa vapeur dans un tube de porcelaine rouge, on la décompose, et les parois intérieures du tube se tapissent de beaux cristaux octaédriques de sesqui-oxide de chrome. (M. Wœhler.)

Le bichromate de perchlorure de chrome peut être considéré comme un acide chromique dans lequel 1 équivalent d'oxygène serait remplacé par 1 équivalent de chlore : $(\text{CrO}^3)^2, \text{CrCl}^3 = 3(\text{CrO}^2\text{Cl})$.

Dans cette hypothèse, on donne à ce corps le nom d'acide *Chlorochromique*.

Préparation.

On fait fondre d'abord dans un creuset de Hesse un mélange de 10 p. de sel marin et de 17 p. de bichromate de potasse. On coule la masse dans un têt, et on la divise en petits morceaux qu'on introduit dans une cornue de verre avec 30 p. d'acide sulfurique concentré. L'action de cet acide sur le mélange est très vive, et se continue d'elle-même pendant quelque temps, sans qu'il soit nécessaire de chauffer la cornue; on voit bientôt distiller un liquide rouge de sang, qui se condense dans le récipient qu'on a eu soin d'entourer de glace.

PERFLUORURE DE CHROME. CrFl^3 .

Quand on chauffe dans un vase de platine un mélange de spath fluor, d'un chromate anhydre et d'acide sulfurique concentré, il se dégage un gaz rutilant que le froid condense en un liquide rouge de sang, dont la nature n'est pas encore définitivement établie. D'après M. Unverdorben, ce composé serait un fluorure de chrome, CrFl^3 , correspondant à l'acide chromique, et se décomposerait dans l'eau en acide chromique et en acide fluorhydrique : $\text{CrFl}^3 + 3\text{HO} = \text{CrO}^3 + 3\text{FH}$.

D'après M. H. Rose, ce gaz contiendrait pour un équivalent de chrome 5 équivalents de fluor.

MINÉRAUX DE CHROME.

Les minéraux qui contiennent le chrome sont :

Le sesqui-oxide anhydre ;

Le sesqui-oxide hydraté (wolkonskoïte);

Spinelle rouge ou rubis ;

Plusieurs espèces de fer chromé ;

Combinaison d'oxide de chrome et d'oxide de plomb ;

Chromate de plomb.

Chromate de plomb et de cuivre ;

Vanadate de plomb ;

Émeraude verte ;

Diallage ;

Serpentines ;

Le chrome fait aussi partie des pierres météoriques.

Le *spinelle rouge* ou *rubis* est un minéral rare ; il cristallise en octaèdres réguliers, d'un très beau rouge, transparents, et très durs. Sa densité est de 3,52.

Il est formé de :

82,47	Alumine ;
8,70	Magnésie ;
6,48	Acide chromique.

Le rubis, chauffé au chalumeau, noircit et redevient presque incolore par le refroidissement.

L'*émeraude* est ordinairement cristallisée en prismes hexaèdres réguliers. Sa densité est de 2,6 ; elle est inattaquable par les acides. On connaît deux variétés d'émeraude ; l'une contient de l'oxide de chrome, l'autre n'en contient pas.

Nous donnerons leur composition ;

	(1)	(2)
Silice.	68,50	68,35
Glucine.	42,50	13,13
Alumine	15,75	17,60
Oxide de chrome. . .	3,00	"
Oxide de fer	0,40	0,72
Oxide de tantale . . .	0,00	0,27

Le rubis et l'émeraude ne peuvent pas être considérés comme des minerais de chrome. Le seul minerai de chrome que l'on exploite est le chromite de fer (fer chromé), dont nous avons donné la composition en traitant du chromate de potasse.

Les diallages et les serpentines ne renferment ordinairement que des traces d'oxide de chrome.

ZINC.

Le zinc était connu des anciens, qui employaient la calamine pour faire du laiton. Paracelse paraît être le premier chimiste qui ait décrit le zinc comme un métal particulier ; ses recherches datent du commencement du treizième siècle.

L'exploitation du zinc n'est suivie d'une manière régulière que depuis un siècle environ ; elle a pris un développement considérable dans ces dernières années.

Propriétés.

Le zinc est solide, d'un blanc bleuâtre; sa texture est lamelleuse; la densité du zinc fondu est de 6,862 : celle du zinc forgé s'élève à 7,215.

Le zinc a une mollesse particulière; il adhère aux limes avec lesquelles on le travaille; on dit qu'il *graisse les limes*. Il est peu sonore, et assez mou, mais moins que le plomb et l'étain.

Lorsqu'il est très pur, il se laisse réduire par le marteau en feuilles minces qui ne se fendillent pas sur les bords. Le zinc du commerce n'est pas aussi malléable que le zinc pur; à froid il se gerce en même temps qu'il s'aplatit sous le choc du marteau; porté à la température de 130 à 150°, il devient malléable, et peut être forgé, laminé, et même tiré en filons très déliés.

A 205° le zinc devient très cassant; on le pulvérise facilement dans un mortier de fer chauffé à cette température.

Ce métal a peu de ténacité; un fil de zinc de deux millimètres de diamètre se rompt sous un poids de 12 kilogr.

Le zinc entre en fusion à la température de 412°; si on le laisse refroidir lentement, il cristallise en prismes à base d'hexagone. Le zinc peut, d'après M. Nicklès, cristalliser dans un autre système cristallin, et affecter la forme de dodécaèdres rhomboïdaux, qui sont semblables aux cristaux de pyrite jaune et de cobalt gris.

Lorsque le zinc est fondu, on le réduit aisément en grenailles en le coulant dans une terrine remplie d'eau.

Le zinc est volatil; quand on le chauffe au rouge blanc, il entre en ébullition et distille. Cette distillation peut se faire dans un creuset de terre, dont le fond porte un tube en terre qui monte dans l'intérieur du creuset, un peu au-dessus de la moitié de sa hauteur : ce tube passe à travers la grille du fourneau, et vient se rendre au-dessous de cette grille dans un vase plein d'eau. On introduit le zinc dans l'intérieur du creuset, de manière qu'il ne s'élève que jusqu'à la moitié du tube, et l'on ferme hermétiquement le creuset; on le chauffe alors jusqu'au rouge blanc; les vapeurs métalliques sont chassées de haut en bas, et se condensent dans le tube, qui laisse ensuite couler le zinc dans l'eau.

On distille aussi le zinc dans une cornue en terre; pour éviter que le col de la cornue ne s'obstrue par la condensation du métal, on a soin de faire sortir de temps en temps le zinc condensé dans le col de la cornue, au moyen d'une tige de fer, et on le fait tomber dans un têt.

Le zinc du commerce n'est jamais pur. Il contient à peu près un centième de son poids de corps étrangers qui sont surtout le plomb et le fer, et quelquefois du carbone, du cuivre, du cadmium et de l'arsenic.

La distillation ne purifie pas complètement le zinc des métaux étrangers avec lesquels il est allié. Le zinc distillé retient encore de l'arsenic, du

cadmium et même du plomb. Pour le débarrasser de l'arsenic, on le fait chauffer au rouge avec le $\frac{1}{5}$ environ de son poids de nitre, qui oxide une partie du zinc et transforme l'arsenic en arséniate de potasse : on reprend la masse par l'eau qui enlève tous les composés solubles, et l'on dissout ensuite le zinc dans l'acide sulfurique faible ; le plomb passe à l'état de sulfate insoluble ; le cuivre et le cadmium peuvent être précipités à l'état de sulfure, au moyen de l'acide sulfhydrique : il reste alors dans la liqueur, du zinc pur que l'on précipite par un carbonate ; le carbonate de zinc est réduit ensuite par le charbon.

Le zinc ne s'oxide pas dans l'air sec ; exposé à l'air humide, il se recouvre rapidement d'une couche blanchâtre et très mince d'oxide de zinc, qui est en partie carbonaté, et qui préserve le reste du métal d'une altération subséquente.

Le zinc chauffé au contact de l'air s'enflamme vers 500° , et brûle avec une flamme blanche dont l'éclat est dû surtout à la présence de l'oxide de zinc qui est fixe et infusible : un creuset contenant du zinc que l'on chauffe au rouge, se remplit en peu de temps de flocons lanugineux d'oxide de zinc.

Le planure de zinc, chauffé à la flamme d'une bougie, s'embrace et brûle avec une vive lumière.

Le zinc décompose facilement la vapeur d'eau sous l'influence de la chaleur, et donne de l'hydrogène et de l'oxide de zinc. La décomposition de l'eau par le zinc commence à être sensible à 100° . Ce métal décompose l'eau à froid sous l'influence des acides, même faibles, et dégage de l'hydrogène : $\text{SO}^3, \text{HO} + \text{Zn} = \text{ZnO}, \text{SO}^3 + \text{H}$; c'est ainsi que l'on prépare l'hydrogène.

Le zinc du commerce, qui contient de petites quantités de fer ou de plomb, se dissout rapidement dans les acides : le zinc pur au contraire n'est attaqué qu'avec lenteur par les acides, surtout dans des vases de verre.

Les hydrates de potasse, de soude et d'ammoniaque dissolvent le zinc sous l'influence de la chaleur, forment des zincates alcalins et dégagent de l'hydrogène.

Le zinc précipite de leurs dissolutions un grand nombre de métaux, tels que le cuivre, l'étain, l'antimoine, etc. Mis en contact avec une dissolution d'un sel de fer, il détermine la décomposition de l'eau ; l'hydrogène se dégage, tandis que l'oxigène se porte sur le zinc qui se dissout et précipite le fer à l'état de peroxide.

OXIDES DE ZINC.

SOUS-OXIDE DE ZINC. Zn^2O .

M. Berzélius admet l'existence d'un sous-oxide de zinc, qui prend naissance lorsque le zinc est exposé à l'air ou au contact de l'humidité.

Dulong a obtenu le sous-oxide de zinc en soumettant à une calcination ménagée de l'oxalate de zinc; il se dégage un mélange d'oxide de carbone et d'acide carbonique, et le sous-oxide reste comme produit fixe.

Ce corps est d'un gris noirâtre; il se décompose sous l'influence des acides en oxide ZnO qui se dissout, et en zinc métallique. Ce sous-oxide se forme à la surface du zinc qui est exposé à l'air, et produit une sorte de vernis dont la quantité n'augmente pas avec le temps : sous ce rapport le zinc diffère beaucoup du fer, dont l'oxide forme avec le fer un élément de pile qui décompose l'eau et détermine l'oxidation rapide du métal.

Le sous-oxide de zinc n'a pas encore été obtenu dans un état de pureté absolue.

PROTOXIDE DE ZINC ANHYDRE. ZnO .

Le protoxide de zinc était connu autrefois sous les noms de *Fleurs de zinc*, de *Pompholix*; *Nihilum album*, *Lana philosophica*, etc.

Cet oxide est blanc; il devient jaune quand on le calcine, mais reprend sa couleur primitive par le refroidissement. Il est complètement fixe et indécomposable par la chaleur. L'oxide de zinc est réduit facilement par l'hydrogène et le carbone; exposé à l'air, il attire l'acide carbonique, et acquiert ainsi la propriété de faire effervescence avec les acides.

On obtient l'oxide de zinc cristallisé en soumettant le zinc à l'action de la vapeur d'eau. On le trouve souvent aussi cristallisé dans les cheminées où le zinc se volatilise; ses cristaux sont alors jaunâtres et présentent la forme de prismes courts à 6 pans avec une seule face terminale.

L'oxide de zinc anhydre se dissout assez difficilement dans les dissolutions alcalines même concentrées; mais lorsqu'on le fond au creuset d'argent avec de la potasse ou de la soude, il forme avec ces bases des combinaisons solubles dans lesquelles l'oxide de zinc joue le rôle d'acide.

On prépare ordinairement l'oxide de zinc anhydre en chauffant du zinc dans un creuset ouvert; une partie de l'oxide s'échappe du creuset sous la forme de flocons blancs, et il en reste une grande partie attachée aux parois du creuset ou à la surface du métal; on le détache de temps en temps pour laisser un libre accès à l'air.

L'oxide de zinc peut encore être obtenu en soumettant à la calcination le carbonate de zinc que l'on prépare par double décomposition.

L'oxide de zinc, mêlé à des huiles siccatives, peut remplacer la céruse, et porte alors le nom de *blanc de zinc*. Il existe aux Batignolles une fabrique fondée par M. Leclaire, où l'on fait chaque jour 1000 à 1200 kilogrammes d'oxide de zinc en distillant le zinc du commerce dans des cylindres en terre, et en brûlant la vapeur de zinc par un courant d'air. On obtient ainsi un oxide d'une grande blancheur qui vient se déposer

dans des chambres où on le recueille. Cet oxide, mêlé à 15 ou 16 p. 100 de son poids d'huile de lin préalablement chauffée avec une petite quantité de bi-oxide de manganèse, donne une pâte qui *couvre* aussi bien que la céruse, et présente l'avantage de ne pas noircir par les émanations sulfureuses.

Le blanc de zinc prend une grande compacité et devient dur et sonore quand il a été comprimé à la presse hydraulique. Son prix de revient n'est pas plus élevé que celui du zinc, et sa fabrication ne paraît pas dangereuse comme celle de la céruse. On a monté à Clichy une usine qui pourra produire jusqu'à 6000 kilogrammes de blanc de zinc par jour.

HYDRATE D'OXIDE DE ZINC.

L'oxide de zinc hydraté s'obtient en versant de la potasse étendue dans la dissolution d'un sel de zinc; on doit éviter d'ajouter un excès d'alcali qui dissoudrait l'hydrate d'oxide de zinc. Ce corps est blanc après une dessiccation à l'air sec, il a pour composition ZnO,HO . Lorsqu'il vient d'être précipité, il se dissout très facilement dans les dissolutions alcalines même très étendues; mais il perd cette propriété par une simple dessiccation à la température ordinaire, et ne se dissout plus dans les alcalis que sous l'influence de la chaleur.

L'hydrate d'oxide de zinc est soluble dans la potasse, la soude et l'ammoniaque, et forme des composés salins qui portent le nom de *zincates*.

Lorsqu'on introduit du fer et du zinc dans un flacon contenant de la potasse ou de l'ammoniaque, il se dégage de l'hydrogène, et il se dépose contre les parois du vase des cristaux très limpides, qui ont pour formule : ZnO,HO , et qui appartiennent, selon M. Nicklès, au système du prisme rhomboïdal droit; le zinc seul se dissout dans cette réaction, et le fer sert de pôle négatif; ce dernier métal peut être remplacé par du plomb ou par du cuivre.

BI-OXIDE DE ZINC. ZnO^2 .

Ce corps a été préparé par M. Thenard en arrosant de l'hydrate d'oxide de zinc avec de l'eau oxigénée. Il est blanc, insoluble dans l'eau, très peu stable; il se décompose spontanément ou sous l'influence des acides en protoxide de zinc et en oxigène.

CARACTÈRES DES SELS DE ZINC.

Le protoxide de zinc est le seul oxide de ce métal qui donne naissance à des sels.

Les sels de zinc sont incolores, d'une saveur styptique, amère et nauséabonde. Ils sont vénéneux, et agissent à faible dose comme l'émetique; ils ont été longtemps employés comme vomitifs. Le zinc étant

un métal qui s'oxide facilement sous l'influence des matières organiques et dont les sels sont vénéneux, ne peut être employé pour fabriquer des vases destinés à la préparation ou à la conservation des aliments ou des boissons.

Les sels de zinc ont une réaction acide ; ils ne sont précipités par aucun métal ; ils se reconnaissent aux caractères suivants :

Potasse ou soude. — Précipité blanc, gélatineux, soluble dans un excès de réactif.

Ammoniaque. — Même réaction.

Carbonate de soude ou de potasse. — Précipité blanc de carbonate basique, insoluble dans un excès de réactif, soluble dans la potasse et l'ammoniaque. Ce précipité ne se forme pas quand la dissolution contient une grande quantité de sel ammoniac, mais reparait par une ébullition prolongée.

Bi-carbonate de soude ou de potasse. — Même réaction ; seulement elle est accompagnée d'un dégagement d'acide carbonique.

Carbonate d'ammoniaque. — Précipité blanc, soluble dans un excès de réactif.

Phosphate de soude. — Précipité blanc de phosphate de zinc, soluble dans les acides, ainsi que dans la potasse, la soude et l'ammoniaque.

Acide oxalique ou oxalate alcalin. — Précipité blanc cristallin, qui ne se forme qu'au bout d'un certain temps lorsque les solutions sont étendues ; il est soluble dans la potasse, l'ammoniaque et dans l'acide chlorhydrique. Le sel ammoniac ne s'oppose pas sensiblement à la précipitation.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc insoluble dans les acides. Il est teint en bleu si la dissolution est très acide.

Cyanoferride de potassium. — Précipité jaune sale, soluble dans l'acide chlorhydrique libre. Ce précipité est le seul composé coloré que forment les sels de zinc avec les réactifs.

Noix de galle. — Pas de précipité.

Acide sulfhydrique. — Pas de précipité, à moins que l'acide du sel ne soit peu énergique. Ainsi l'acétate de zinc est précipité complètement par l'acide sulfhydrique.

Sulphhydrate d'ammoniaque. — Précipité blanc de sulfure hydraté. Si la liqueur était très acide, le précipité ne se formerait pas.

Chauffés au chalumeau sur un charbon à la flamme intérieure et avec addition de carbonate de soude, les sels de zinc donnent un petit grain métallique qui dégage des fumées blanches.

Le zinc contenant presque toujours du fer, ce dernier métal entre en dissolution lorsqu'on traite le zinc du commerce par les acides ; aussi les dissolutions de zinc précipitent-elles souvent en bleu par le cyanoferrure de potassium. Pour obtenir un sel de zinc ne contenant pas de fer, il

suffit, comme l'a indiqué M. Gay-Lussac, de mettre le zinc divisé en contact avec un excès d'acide azotique étendu d'eau. Le zinc seul entre en dissolution, tandis que le fer reste en suspension dans la liqueur à l'état d'hydrate de sesqui-oxyde.

Dosage du zinc.

Le zinc est ordinairement précipité de ses dissolutions à l'état de carbonate de zinc au moyen du carbonate de potasse; le précipité lavé et calciné donne de l'oxyde de zinc. Si la dissolution contient des sels ammoniacaux, on doit décomposer ces sels qui s'opposeraient à la précipitation complète du zinc; on verse alors un excès de carbonate alcalin, l'on évapore la liqueur à sec, et l'on dessèche fortement le résidu; en reprenant le produit de la dessiccation par l'eau, on obtient le carbonate de zinc à l'état insoluble.

Le sulfhydrate d'ammoniaque est souvent employé pour précipiter le zinc à l'état de sulfure; si la dissolution est neutre, on y verse immédiatement le sulfhydrate d'ammoniaque; si elle est acide, on commence par la saturer avec l'ammoniaque. Le sulfure de zinc étant bien lavé, on le dissout dans l'acide chlorhydrique, et on précipite le zinc par le carbonate de potasse.

On profite en général de la solubilité de l'oxyde de zinc dans l'ammoniaque pour séparer cet oxyde d'un grand nombre d'oxydes métalliques.

CHLORURE DE ZINC. $ZnCl_2$.

Le zinc très divisé s'enflamme à la température ordinaire dans le chlore, et produit du chlorure de zinc ($ZnCl_2$). Le même composé se forme encore par la distillation d'un mélange de limaille de zinc et de chlorure de mercure. En dissolvant le zinc dans l'acide chlorhydrique, et en évaporant la dissolution, on obtient le chlorure de zinc hydraté sous la forme d'une masse blanche difficilement cristallisable, fusible et volatile, qu'on a désignée longtemps sous le nom de *beurre de zinc*.

Le chlorure de zinc est l'un des sels les plus déliquescents et les plus solubles que l'on connaisse. Il se dissout aussi dans l'alcool anhydre, et forme des aiguilles cristallines qui ont pour formule : $(ZnCl_2, C^4H^6O^2)$.

D'après les recherches intéressantes de M. Masson, le chlorure de zinc peut, sous l'influence de la chaleur, étherifier l'alcool en passant lui-même à l'état d'hydrate.

Le chlorure de zinc anhydre chauffé au contact de l'air, à une température rouge, perd du chlore et laisse de l'oxyde de zinc. Le chlorure hydraté dégage, quand on le chauffe fortement, de l'acide chlorhydrique, et donne un résidu d'oxichlorure de zinc.

La propriété que possède le chlorure de zinc hydraté d'être fusible

vers 100°, et de ne se volatiliser qu'à une température rouge, fait quelquefois employer ce corps à la place des bains d'huile et de l'alliage fusible.

OXICHLORURES DE ZINC.

L'oxide et le chlorure de zinc forment, en s'unissant, plusieurs composés d'une composition définie. Lorsqu'on fait bouillir de la limaille ou des lames minces de zinc avec du chlorure de zinc, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'hydrogène, ou qu'on précipite incomplètement le chlorure de zinc par un alcali, il se dépose une poudre blanche : $\text{ZnCl}_2 \cdot (\text{ZnO})^3 \cdot 4\text{HO}$.

L'oxichlorure provenant de la fusion prolongée du chlorure hydraté a pour formule : $\text{ZnCl}_2 \cdot 9\text{ZnO}$; ce corps retient 14 équivalents d'eau après avoir été desséché à 100°; chauffé au rouge, il devient anhydre.

M. Kane a encore signalé un oxichlorure, $\text{ZnCl}_2 \cdot (\text{ZnO})^6 \cdot 10\text{HO}$, qu'il a obtenu en précipitant le chlorure de zinc par un léger excès d'ammoniaque. Ce composé perd 4 équivalents d'eau à 100°, et laisse une poudre blanche, insoluble, qui présente l'aspect de l'amidon.

Les bromure, iodure et fluorure de zinc sont sans intérêt.

Les deux premiers composés ont beaucoup d'analogie avec le chlorure, et forment des combinaisons doubles soit avec l'oxide de zinc, soit avec plusieurs chlorures alcalins. Ils sont déliquescents, cristallisables, solubles dans l'alcool, et se préparent comme le chlorure.

CYANURE DE ZINC. ZnCy_2 .

Ce corps est blanc, insoluble dans l'eau, et laisse, quand on le calcine, un résidu noir de carbure de zinc. On l'obtient facilement en précipitant soit l'acétate de zinc par une dissolution d'acide cyanhydrique, soit le cyanhydrate d'ammoniaque par le sulfate de zinc.

Le cyanure de zinc s'unit avec un grand nombre de cyanures alcalins et terreux.

SULFURE DE ZINC. ZnS .

Le sulfure de zinc hydraté qu'on obtient en versant un sulfure soluble dans un sel de zinc, ou en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution d'acétate de zinc, est une poudre blanche, légère, insoluble dans l'eau; il est attaqué à chaud par l'acide chlorhydrique concentré.

Le sulfure anhydre peut être préparé par un grand nombre de procédés, mais on l'obtient, en général, en distillant à plusieurs reprises un mélange de fleurs de soufre et d'oxide de zinc.

Le zinc détone quelquefois quand on le chauffe avec du soufre ou avec certains sulfures, tels que le cinabre et le persulfure de potassium.

Le sulfate de zinc chauffé avec du charbon est réduit à l'état de sulfure.

Le sulfure de zinc anhydre préparé par les méthodes précédentes est une poudre jaune beaucoup plus difficile à fondre que le zinc ; il se dissout avec lenteur dans l'acide chlorhydrique concentré, en dégageant de l'acide sulfhydrique.

Le sulfure de zinc natif est connu sous le nom de *Blende*. Il se rencontre en général dans les roches de transition ou dans les terrains primitifs stratiformes. Ses formes dérivent du système cubique, et donnent par le grillage des tétraèdres, des octaèdres et des dodécaèdres.

Souvent la blende est amorphe, d'une structure lamellaire ou fibreuse. Sa couleur varie du jaune au brun et au noir. Elle n'est que difficilement attaquée par les acides azotique et chlorhydrique.

On rencontre rarement le sulfure de zinc à l'état de pureté ; il contient en général des sulfures de fer, de cadmium, de plomb, de cuivre, d'arsenic, de l'alumine, de la silice, de la magnésie, et du fluorure de calcium.

Le sulfure de zinc grillé au rouge sombre, dégage de l'acide sulfureux, et produit d'abord un sous-sulfate ; mais à une température plus élevée, ce dernier sel se décompose et laisse pour résidu de l'oxide pur : le grillage complet de la blende est assez difficile.

Le sulfure de zinc se combine avec les sulfures alcalins. M. Berthier a produit un sulfure double de zinc et de sodium, en fondant le sulfure de zinc avec le carbonate de soude.

D'après M. Berzélius, on peut retirer tout le zinc contenu dans la blende, en distillant ce sulfure avec une partie de charbon et 5 parties et un tiers de carbonate de chaux.

OXISULFURES DE ZINC.

On rencontre dans la nature un oxisulfure de zinc cristallisé, qui a pour formule : $ZnO,4ZnS$. Ce corps a été également signalé par M. Karsten et par M. Rammelsberg dans des produits métallurgiques.

L'oxisulfure de zinc est cristallisé en prismes à 6 pans réguliers, de couleur jaune, et d'une densité de 3,9.

On obtient un autre oxisulfure (ZnO,ZnS) en faisant passer un courant d'hydrogène sec sur du sulfate de zinc chauffé au rouge.

AZOTATE DE ZINC. $ZnO,AzO^5,6HO$.

Le zinc est facilement attaqué par l'acide azotique, et produit une dissolution incolore d'azotate de zinc qui, par l'évaporation, laisse déposer des prismes aplatis quadrilatères, terminés par des pyramides. Ces cris-

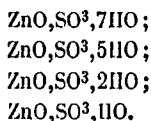
taux sont déliquescents, solubles dans l'alcool, perdent 3 équivalents d'eau lorsqu'on les expose à une légère chaleur, et se décomposent bien avant le rouge sombre en laissant d'abord un résidu de sous-azotate de zinc, et en dernier lieu de l'oxide pur.

Ce sel est sans usages. On l'obtient facilement exempt de fer, en traitant le zinc du commerce par de l'acide azotique étendu et en quantité insuffisante pour attaquer tout le métal.

SULFATE DE ZINC. $\text{SO}^3, \text{ZnO}, 7\text{HO}$.

Le sulfate de zinc est blanc; lorsqu'il cristallise à la température ordinaire, il contient 43,92 p. 100 d'eau ou 7 équivalents. Il affecte la forme de cristaux prismatiques, semblables aux cristaux de sulfate de magnésie. Lorsqu'on fait bouillir ce sel pendant quelque temps avec de l'alcool à 36°, il se déshydrate et donne naissance à un sulfate à 5 équivalents d'eau. D'après M. Pierre, le sel qui se précipite entre + 45 et + 55° contiendrait aussi 5 équivalents d'eau.

Si on traite par l'alcool anhydre ces deux sulfates, ou si on verse de l'acide sulfurique monohydraté dans leur dissolution concentrée, on obtient un quatrième hydrate, qui a pour formule : $\text{SO}^3, \text{ZnO}, 2\text{HO}$; à 100°, les divers degrés d'hydratation du sulfate de zinc sont ramenés à l'état de $\text{ZnO}, \text{SO}^3, \text{HO}$. Le sulfate de zinc forme donc les hydrates suivants :



Le sulfate le mieux connu a pour formule : $\text{SO}^3, \text{ZnO}, 7\text{HO}$; il est soluble dans deux fois et demie son poids d'eau à la température ordinaire, et dans son propre poids d'eau à 100°. Exposé à l'action de la chaleur, il commence par se déshydrater, puis il perd de l'oxigène et de l'acide sulfureux, et se change en un sulfate basique qu'une température rouge décompose complètement en acide sulfureux, en oxigène et en oxide de zinc. Calciné avec du charbon dans une cornue de grès, le sulfate de zinc laisse distiller du zinc métallique.

Pour obtenir le sulfate de zinc pur, on dissout le zinc du commerce dans l'acide sulfurique faible, et l'on fait passer un excès de chlore dans la liqueur pour suroxyder le fer. On fait légèrement chauffer la dissolution avec du carbonate de zinc qui précipite le sesqui-oxide de fer; il ne reste plus qu'à filtrer la liqueur, et à l'évaporer, pour obtenir des cristaux de sulfate de zinc pur.

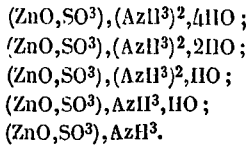
Le sulfate de zinc du commerce provient du grillage de la blende; il contient ordinairement du sulfate de magnésie et des traces de sulfates de fer et de cuivre. On le fait fondre dans son eau de cristallisation, et

on le coule en masses blanches tantôt cristallines, tantôt amorphes et compactes. Il est désigné quelquefois sous le nom de *vitriol blanc*, et employé à quelques opérations de teinture ; on s'en sert aussi en médecine pour les maladies des yeux.

Il existe plusieurs sulfates de zinc basiques, dans lesquels un équivalent d'acide sulfurique est combiné à 2, 3, 4, 6 et 7 équivalents d'oxide de zinc.

Ces sels basiques, soumis à une température modérée, perdent leur eau de combinaison ; le résidu, repris par l'eau, donne une dissolution de sulfate neutre de zinc et un résidu d'oxide.

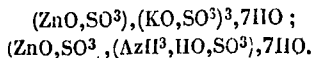
Le sulfate de zinc peut se combiner avec l'ammoniaque ; 2 équivalents de sulfate de zinc anhydre condensent 5 équivalents de gaz ammoniac, d'après M. II. Rose. Par la voie humide, le sulfate de zinc s'unit également à l'ammoniaque, et forme des sels ammoniés, qui ont été particulièrement examinés par M. R. Kane ; ces sels ont pour formules :



Une chaleur modérée chasse entièrement l'ammoniaque de ces sels, et laisse comme résidu le sulfate de zinc non altéré.

Le sulfate de zinc produit des sels doubles avec plusieurs autres sulfates, et particulièrement avec les sulfates de potasse, d'ammoniaque, de magnésie, de zinc et de fer. Ces sels doubles cristallisent en général avec la plus grande régularité.

D'après M. Pierre, les sulfates alcalins, en se combinant au sulfate de zinc, forment des sels qui contiennent le même nombre d'équivalents d'eau que le sulfate de zinc cristallisé à 15°. Ces composés ont pour formules :



Il existe un sulfate double de zinc et de magnésie qui contient 14 équivalents d'eau ; on peut le considérer comme résultant directement de l'union des deux sulfates hydratés : $\text{ZnO}, \text{SO}^3, 7\text{HO}$ et $\text{MgO}, \text{SO}^3, 7\text{HO}$.

Lorsque ce sel cristallise au-dessus de 35°, il ne contient plus que 10 équivalents d'eau, et correspond à une combinaison de deux sulfates à 5 équivalents d'eau.

SULFITE ET HYPOSULFITE DE ZINC.

L'acide sulfureux dissous dans l'eau attaque rapidement le zinc sans dégager de gaz, et donne naissance à un mélange de sulfite et d'hyposulfite.

On croyait, avant les recherches de MM. Fordos et Gélis, que dans cette réaction une partie de l'acide sulfurique était décomposée, et cédait son oxygène au métal; mais ces chimistes ont démontré que l'acide sulfureux agit sur le zinc, en présence de l'eau, comme les autres acides: l'eau est décomposée, son oxygène se porte sur le métal pour former de l'oxide qui s'unit à l'acide sulfureux; l'hydrogène à l'état naissant réduit l'acide sulfureux en acide sulhydrique, qui, en présence d'un excès d'acide sulfureux, ne peut former de sulfure de zinc, mais qui, en réagissant sur le sulfite, donne naissance à de l'hyposulfite de zinc.

Pour prouver l'exactitude de cette explication, MM. Fordos et Gélis ont reconnu d'abord que l'hydrogène à l'état naissant transformait facilement l'acide sulfureux en acide sulhydrique, et que dans la réaction de l'acide sulfureux sur le zinc, lorsque les liqueurs cessent d'être acides, il se forme toujours du sulfure de zinc.

Le sulfite de zinc est peu soluble; il cristallise facilement. Sa formule est : $ZnO,SO_2,2HO$.

L'hyposulfite de zinc est très peu stable; il ne peut être évaporé même dans le vide sans se décomposer en sulfure et en trithionate de zinc : $2(ZnO,S^2O_2) = ZnS + ZnO,S^3O_5$.

CARBONATE DE ZINC. ZnO,CO_2 .

Ce sel se rencontre dans la nature en petits cristaux, et plus souvent sous des formes épigéniques, empruntées à la chaux carbonatée; on le trouve aussi en stalactites, et en masses amorphes.

Il est connu des minéralogistes sous les noms de *Smithsonite*, *Calamine*, *Zinconise*.

Le carbonate de zinc naturel est souvent mélangé au silicate de zinc, et aux carbonates de fer, de cuivre, et à la galène. Sa formule est : ZnO,CO_2 .

Le carbonate neutre ne peut être obtenu artificiellement. Le précipité qui se forme lorsqu'on verse un carbonate alcalin dans une dissolution de zinc, a pour formule : $(ZnO)^5,(CO_2)^2,3HO$. (M. Berzélius.)

Le carbonate de zinc est insoluble dans l'eau pure, mais il est légèrement soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique. Sa composition permet de le considérer comme résultant de l'union de 2 équivalents de carbonate neutre de zinc avec 3 équivalents d'hydrate d'oxide de zinc : $(ZnO,CO_2)^2,(ZnO,HO)^3$.

Du reste le précipité que l'on obtient en décomposant un sel de

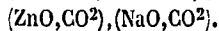
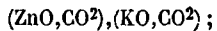
zinc par un carbonate soluble n'a pas toujours la même composition, M. Wackenroder a analysé un précipité ayant pour formule : $(\text{ZnO})^3, \text{CO}^2, 4\text{HO}$, et d'après M. Wittstein, le carbonate de zinc obtenu par précipitation ne contiendrait que trois équivalents d'eau : $(\text{ZnO})^3, \text{CO}^2, 3\text{HO}$. Il est à présumer que l'oxide et le carbonate de zinc peuvent se combiner entre eux en plusieurs proportions.

M. Wœhler a obtenu un carbonate de zinc cristallisé en dissolvant de l'oxide de zinc dans la potasse ou la soude, et en abandonnant la dissolution à elle-même au contact de l'air où elle absorbe peu à peu de l'acide carbonique.

Le carbonate de zinc, soumis à l'action de la chaleur, perd son eau en même temps que son acide carbonique, et laisse un résidu d'oxide de zinc.

Le sel qui est récemment précipité se dissout dans une solution concentrée de carbonate d'ammoniaque ; la liqueur laisse déposer peu à peu des cristaux incolores formés, d'après M. Favre, de 2 équivalents de carbonate de zinc neutre, et d'un équivalent d'ammoniaque : $(\text{ZnO}, \text{CO}^2)^2, \text{AzH}^3$.

Le carbonate de zinc forme avec les carbonates de potasse et de soude des sels doubles, qui ont pour formule :



PHOSPHATE DE ZINC.

Le phosphate de zinc obtenu en précipitant un sel de zinc par un phosphate soluble est blanc, léger, amorphe, insoluble dans l'eau, soluble dans un excès d'acide phosphorique.

Lorsqu'on verse un phosphate soluble dans un mélange de sel de zinc et de sel de cobalt, on obtient, d'après M. Florès Domonte, des phosphates doubles, d'un rose pur, ou d'un beau bleu, en petits cristaux brillants, soyeux et doux au toucher. Le sel rose a pour formule : $(\text{ZnO})^3, \text{CoO}, (\text{PhO}^2)^2, 6\text{HO}$.

MINÉRAIS DE ZINC.

Bien que les minéraux qui contiennent du zinc soient nombreux, il n'y en a que trois qui soient assez abondants pour servir de minerais, et encore l'un d'eux, le silicate, étant irréductible par le charbon, ne peut servir à la fabrication du zinc par les procédés actuellement employés ; les minerais de zinc se réduisent donc à deux, qui sont la *calamine* et la *blende*.

La *calamine*, carbonate de zinc anhydre, est le plus abondant des minerais de zinc, et jusque dans ces dernières années il a été employé presque exclusivement à la fabrication du zinc métallique ou du laiton ; ses cristaux sont blancs ou jaunâtres, à éclat vitreux et perlé, transpa-

rents ou opaques, et dérivent d'un rhomboèdre dont l'angle est de $107^{\circ},40'$; souvent la calamine est compacte et mélangée d'oxide de fer hydraté, qui la colore en jaune, brun ou rouge; on est exposé à la confondre avec certains minerais de fer; elle contient ordinairement du carbonate de chaux; sa densité est de 4,442; elle se dissout avec effervescence dans les acides.

La calamine se trouve toujours en amas à la séparation des terrains de transition et des terrains secondaires, ordinairement dans les calcaires très magnésiens. Les principaux gîtes sont situés entre Aix-la-Chapelle et Liège; ils alimentent les usines de la Vieille et de la Nouvelle Montagne, de Stolberg, etc.; on cite également les gîtes situés près de Larnowitz, qui alimentent les nombreuses usines de la Haute-Silésie.

Tantôt on soumet seulement la calamine à un cassage et à un triage à la main (Vieille-Montagne), tantôt on lui fait subir une préparation mécanique complète, comme dans la Haute-Silésie.

Avant d'être réduite, la calamine est presque toujours exposée pendant plusieurs mois à l'influence des agents atmosphériques, qui la débarassent des pyrites et des corps argileux avec lesquels elle se trouve mélangée.

La *blende*, sulfure de zinc, est un minéral d'un aspect très varié; la plus pure est d'un jaune de soufre et transparente; mais le plus souvent elle est d'un brun rouge ou verdâtre, et même noire, tantôt translucide et tantôt opaque, jouissant quelquefois d'un éclat très vif; sa cassure est lamelleuse, fibreuse ou grenue; elle peut être dure ou fragile; sa densité varie de 3,8 à 4,0; elle est souvent cristallisée en tétraèdres, octaèdres ou dodécaèdres rhomboïdaux; elle est infusible et se transforme en oxide de zinc par le grillage.

La blende est une substance de filon qui accompagne ordinairement le sulfure de plomb, mais qui se trouve aussi en filons isolés. On l'exploite dans quelques localités pour la fabrication du zinc et du laiton, notamment en Angleterre, sur les bords du Rhin et à Vienne (Isère).

La blende est soumise à une préparation mécanique très soignée, non seulement pour enlever les gangues ou matières pierreuses, mais aussi pour la séparer de la galène ou sulfure de plomb qu'elle contient presque toujours, et dont la présence déterminerait une usure rapide des pots, des mouffles ou des cornues dans lesquels s'opère la réduction.

Dans certains hauts fourneaux, qui traitent des minerais zincifères, il se forme, près du gueulard, des dépôts verdâtres, connus sous le nom de *tuties* ou *cadmies*, qui sont presque exclusivement composés d'oxide de zinc coloré par un peu d'oxide de fer. On s'en sert quelquefois pour la fabrication du zinc et pour celle du laiton.

Nous donnerons ici la composition de plusieurs espèces de minerais de zinc.

Blendes.

	Vienn.	Luchon.	Angleterre.	L'Argeutière.	Chéronies.
Sulfure de zinc	94,5	94,5	92,2	63,5	82,5
Protosulfure de fer	3,3	5,4	6,3	11,7	16,2
Gangue.	»	»	1,5	24,9	»

Composition des principales calamines.

	Silicate anhydre de New-Jersey.	Silicate anhydre de la Vieille-Montagne.	Calamine ordinaire de la Vieille-Montagne.	Calamine électrique de Brigaw.
Oxide de zinc	71,3	63,2	5,4	66,4
Silice	25,0	25,6	2,0	26,2
Eau	»	1,0	0,6	7,4
Oxide de manganèse.	2,7	»	»	»
Carbonate de zinc.	»	»	89,0	»
Oxide de fer.	0,7	4,8	3,0	»
Argile.	»	3,4	»	»

La calamine calcinée et blutée contient :

Oxide de zinc.	64,7
Oxide de fer.	8,3
Acide carbonique et eau.	7,2
Sable et silice combinés.	19,5

Cadmies.

	Niderbrun.	Namur.	Ancram.
Oxide de zinc.	86,6	91,0	93,5
Oxide de plomb.	8,8	5,1	»
Protoxide de fer	3,0	1,6	3,5
Sable.	1,0	1,8	»
Charbon	»	1,0	1,0

Traitement métallurgique.

Le traitement métallurgique des minerais de zinc comprend deux opérations bien distinctes : la calcination ou le grillage du minerai, et la réduction de l'oxide par le charbon dans des appareils distillatoires convenablement disposés.

Le zinc est toujours extrait de ses minerais par distillation.

On calcine la calamine pour chasser l'eau et l'acide carbonique; cette opération s'exécute, en Belgique, dans des fours coulants analogues aux fours à chaux : en Angleterre, cette calcination se fait dans des fours à réverbère, chauffés à la houille: dans la Silésie et la Carinthie, on calcine les minerais de zinc dans des fours à réverbère chauffés par les flammes perdues des fours de réduction.

Le grillage de la blende a pour but de ramener ce sulfure à l'état d'oxide; il est très rare qu'on y arrive en une seule opération : ordinairement on fait d'abord subir à la blende en morceaux un premier grillage pour la désagréger et chasser la plus grande partie du soufre qu'elle

contient. Ce grillage s'exécute, soit dans des fours à réverbère chauffés au bois, à la houille ou à flammes perdues, soit dans des fours coulants continus, soit dans des fourneaux à cuve à courant d'air forcé. Le soufre contenu dans la blende permet de n'ajouter du combustible qu'au commencement de la mise en feu : en chargeant les fours avec la blende et un peu de nitre, on peut employer le mélange gazeux qui se dégage au gueulard, pour la fabrication de l'acide sulfurique. La blende, grillée une fois, est finement pulvérisée et grillée de nouveau dans un four à réverbère, qui est ordinairement chauffé par les flammes perdues du four de réduction.

Le minerai étant ramené par le grillage ou la calcination à l'état d'oxide, est mélangé avec son volume d'escarbilles de coke ou de houille sèche grossièrement concassée, puis chargé dans les vases où s'opère la distillation.

Méthode anglaise.

En Angleterre, le four de réduction a la forme d'un four de cristallerie circulaire; on charge le minerai dans des pots ou creusets placés sur une banquette au milieu de laquelle se trouve le foyer (pl. 29, fig. 4). La voûte porte des ouvertures qui, servent pour l'enfournement des pots. Le fond de chaque pot est percé et traversé par un tube en fer passant par une ouverture pratiquée dans la banquette; ce tube est fermé avant la charge par un tampon en bois qui se carbonise rapidement, et forme une sorte d'éponge qui laisse facilement passer le zinc en vapeur, tandis qu'il retient les matières chargées dans le pot. La charge terminée, on ferme chaque pot avec un couvercle. Le zinc réduit distille et vient se condenser en grappes dans le tube en fer et dans une allonge verticale en tôle que l'on place en dessous. On le fait tomber de temps à autre avec une tringle de fer chauffée au rouge. On a renoncé à faire plonger l'extrémité inférieure de l'allonge dans une cuve d'eau, parce qu'il se produisait alors une plus grande quantité de poussières zincifères, et surtout parce qu'il en résultait, dans l'intérieur du pot, une pression qui retardait le dégagement des vapeurs de zinc et tendait à les chasser dans l'intérieur du fourneau par les fissures du pot ou de son couvercle.

Un four de six pots produit 150 kilogrammes de zinc par vingt-quatre heures.

Méthode belge.

Les fours de réduction généralement usités en Belgique ont la forme d'un prisme rectangulaire surmonté d'un berceau cylindrique (pl. 30, fig. 1 et 2); ils renferment ordinairement huit rangées de cornues cylindriques; les sept premières rangées sont de six cornues et la dernière est de quatre, en tout quarante-six cornues par four; les cornues sont placées dans le four de manière à présenter une inclinaison de $\frac{1}{5}$ à $\frac{1}{6}$ de l'arrière à l'avant. On ferme l'ouverture des creusets, d'abord par des

tubes en fonte coniques, puis par des allonges en tôle que l'on emmanche sur l'extrémité des tubes en fonte. Chaque opération dure vingt-quatre heures; pendant ce temps on fait quatre coulées en enlevant seulement les allonges, et raclant avec une curette les tubes en fonte, pour faire tomber dans des poches en tôle, le zinc qui s'est condensé à la base des tubes en fonte, et que l'on coule dans des lingotières. Plus la température est élevée, plus le rendement en zinc est considérable, toutes choses étant égales d'ailleurs. Chaque four produit moyennement, par vingt-quatre heures, 300 kilog. de zinc, et 25 kilog. de poussières zincifères. Une charge se compose de 500 kil. de calamine et de 250 kil. de charbon, ce qui fait à peu près un volume égal des deux matières.

La casse des creusets est toujours considérable; un fourneau marche bien, quand il ne consomme que quatre ou cinq creusets par vingt-quatre heures. La confection des creusets doit être très soignée: leur pâte se compose de parties égales de terre cuite et de terre crue; un mélange inégal, une dessiccation trop rapide, rendent les creusets poreux, et font qu'ils se recouvrent extérieurement, pendant l'opération, d'une croûte cristalline d'oxide de zinc qui intercepte en quelques points le passage de la flamme: on dit alors que les creusets *flourissent*. Ces creusets produisent peu de zinc et nuisent au travail des autres; on doit s'empres- ser de les remplacer par de nouveaux creusets.

Méthode silésienne.

En Silésie la réduction s'opère dans des espèces de mouffles reposant à plat sur les deux côtés du four de réduction, dont le milieu est occupé par le foyer (pl. 29, fig. 1). Ces mouffles sont accolées deux par deux, et placées sous de petites voûtes recoupant à angle droit la voûte qui règne sur le foyer. Près de la partie antérieure de chacune de ces voûtes secondaires, se trouve une ouverture communiquant avec les cheminées, qui permet de régulariser l'appel et, par suite, de distribuer la chaleur dans l'intérieur du four. Les fours de réduction renferment en général cinq mouffles, et sont accolés deux par deux; les flammes perdues se trouvent utilisées pour la refonte du zinc, la calcination ou le grillage du minerai et la cuisson des mouffles.

Le devant de chaque moufle est fermé par une plaque d'argile cuite présentant deux ouvertures: l'une, inférieure, par laquelle on enlève les résidus, et que l'on tient habituellement bouchée avec une petite plaque d'argile; l'autre, supérieure, qui reçoit l'allonge horizontale en terre ou *botte*, à laquelle on adapte ensuite une seconde allonge verticale nommée *pot*. On a obtenu dans ces derniers temps un rendement plus considérable en adaptant aux fours silésiens le mode de condensation des fours belges. La charge est opérée au moyen d'une cuiller demi-cylindrique qu'on introduit à travers la partie horizontale de la moufle; aussitôt après, on

bouche l'ouverture de cette allonge avec une plaque de terre cuite qui est lutée avec de l'argile; on ferme ensuite le devant des embrasures avec une porte mobile formée d'un châssis en fonte et d'un treillis en fil de fer, que l'on garnit de petits morceaux de briques et d'argile; au milieu de cette porte s'en trouve une autre plus petite qui sert à introduire un ringard pour déboucher l'allonge horizontale quand elle est obstruée (ce qui arrive rarement), et surtout à refroidir les allonges quand elles sont trop chaudes. Une heure après le chargement, le zinc commence à tomber en gouttelettes, et il se dégage d'abondantes vapeurs que les ouvriers enflamment au moyen d'une barre de fer chauffée au rouge; il en résulte une certaine perte en zinc, mais, sans cette précaution, la seconde allonge resterait froide et s'obstruerait très facilement; et encore, il est nécessaire de déboucher de temps en temps l'allonge au moyen d'une tige de fer recourbée à angle droit. Chaque opération dure vingt-quatre heures et produit, par four de 20 mouffles, 180 kil. de zinc environ. On n'enlève les résidus que tous les trois jours.

Le zinc brut obtenu est refondu dans des pots en terre chauffés à flammes perdues, et coulé en lingots.

Quelle que soit la méthode employée pour réduire les minerais de zinc, on consomme de 6 à 8 parties de houille pour une partie de zinc brut obtenu avec des minerais rendant 25 à 30 p. 100 de zinc.

Laminage du zinc.

Le zinc destiné au laminage est d'abord purifié par une fusion; on le puise ensuite avec une poche et on le coule dans des lingotières. Les couches supérieures sont les plus pures; les couches inférieures où le plomb et le fer se sont concentrés sont impropres au laminage, et donnent du zinc qui est employé au moulage, à la fabrication des couleurs à base de zinc, etc. Cette refonte se fait quelquefois dans des pots en fonte, mais il est mieux de l'opérer dans des fours à réverbère; ces fours n'ont qu'une porte placée sous la cheminée et à l'opposé de la grille; on charge les lingots de zinc brut près de l'autel, et le zinc, au fur et à mesure qu'il fond, coule sur la sole et vient se rassembler dans le bassin de réception placé devant la porte de travail; on le puise dans ce bassin pour le couler dans les lingotières; la température doit être aussi basse que possible.

Le réchauffage des lingots et des feuilles de zinc s'exécute, soit dans des fours dormants analogues à ceux qu'on emploie pour la tôle, soit dans des fours à réverbère chauffés par les flammes perdues du four à refondre le zinc. Le laminage ne peut se faire qu'à une température dont les limites, très rapprochées, sont comprises entre 120 et 150 degrés. En deçà et au-delà de cette température, le zinc devient cassant.

Usages.

Le zinc est employé pour toitures, gouttières, tuyaux de conduite, ornements repoussés, objets de moulerie, pour la construction des piles voltaïques, la fabrication du fer galvanisé, du laiton, du maillechort ou argentan, du blanc de zinc, etc.

ESSAI D'UN MINÉRAI DE ZINC.

Les minerais de zinc dont il est utile de faire l'essai peuvent être divisés en trois classes :

1° Les minerais de zinc dans lesquels l'oxide de zinc n'est pas combiné à la silice : la *brucite*, la *franklinite*, le *carbonate de zinc anhydre*, l'*hydrocarbonate de zinc*, les *cadmies* ;

2° Les minerais de zinc dans lesquels le zinc est oxidé et uni en tout ou en partie à la silice : la *calamine électrique*, le *silicate de zinc anhydre*, les *calamines communes* ;

3° Les minerais dans lesquels le zinc est combiné en tout ou en partie avec du soufre : les *blendes*, les *mattes très zincifères*, les *oxisulfures*.

Les minerais oxidés sont réduits par le charbon dans une cornue de terre, dont le col communique avec une allonge en verre, dans laquelle vient se condenser une partie des vapeurs de zinc ; la cornue doit être chauffée à la température d'un rouge très vif. Pour apprécier la quantité de zinc qui s'est produite, on casse la cornue et on détache le métal qui adhère aux parois ; on le traite par l'acide azotique, ainsi que les fragments de la cornue qui peuvent contenir du zinc ou de l'oxide ; on dissout également dans l'acide azotique le zinc qui s'est condensé dans l'allonge en verre ; on évapore à sec l'azotate de zinc, et le résidu calciné au rouge donne l'oxide de zinc. Le poids de cet oxide fait connaître la proportion de zinc métallique contenue dans le minerai ; ce mode d'essai est assez long, et ne présente pas une grande exactitude.

L'essai d'un minerai de zinc se fait avec plus de facilité par la méthode suivante dans laquelle le zinc est dosé par différence.

On mélange le minerai préalablement grillé avec 25 ou 30 p. 100 de charbon ; on introduit le mélange dans un creuset de terre que l'on chauffe rapidement au blanc. Lorsqu'il ne se dégage plus de vapeurs de zinc, on laisse refroidir le creuset, et on grille le résidu pour brûler l'excès de charbon et pour peroxider le fer ; on en détermine ensuite le poids. La différence entre le poids du résidu et celui du minerai grillé représente la quantité de zinc.

Lorsque le minerai est du silicate de zinc, comme ce sel n'est pas réductible par le charbon, il convient de le mélanger à la fois avec un réductif et un fondant ; on le chauffe avec un mélange de 1 p. de flux

noir et 1/6 de charbon : les moyens d'essais que nous avons donnés pour les oxides s'appliquent alors au silicate.

Les matières zincifères sulfurées sont d'abord soumises à un grillage complet, et réduites ensuite par le charbon.

Le grillage de la blende demande d'abord une chaleur ménagée, afin de ne pas agglomérer la masse ; on doit, vers la fin, donner un coup de feu pour décomposer le sulfate qui a pu se former.

Nous avons fait connaître les procédés que l'on emploie ordinairement pour faire l'essai d'un minerai de zinc par la voie sèche : mais nous devons ajouter que ces méthodes ne comportent pas une grande précision, et que lorsqu'on veut déterminer exactement la quantité de zinc contenu dans un minerai, on doit doser ce métal par voie humide.

CADMIUM.

Le cadmium a été signalé en 1817 par Stromeyer dans plusieurs minerais de zinc, et décrit comme un métal nouveau par Hermann, qui le trouva en 1818 dans un échantillon d'oxide de zinc de Silésie.

On ne connaît qu'un seul minerai de cadmium, c'est le sulfure qui accompagne ordinairement les minerais de zinc.

Le cadmium existe dans les poussières blanches (*cadmies*) qui s'attachent à la partie supérieure de certains hauts fourneaux, et qui sont un mélange d'oxide de zinc et d'oxide de cadmium.

Ce métal est d'un blanc légèrement bleuâtre ; il ressemble beaucoup à l'étain ; il est brillant et peut prendre un très beau poli ; il est mou, très flexible, se laisse limer et couper facilement. Il paraît plus tenace que l'étain, et fait entendre, comme ce métal, un cri particulier quand on le ploie : il est malléable et ductile : on peut le réduire en feuilles minces et en fils très déliés. Si les mines de cadmium étaient plus abondantes, elles donneraient un métal dont l'industrie tirerait un parti fort avantageux.

Le cadmium est très fusible ; il fond bien au-dessous du rouge, et distille à une température moins élevée que le zinc. Ses vapeurs n'ont pas d'odeur. Il cristallise facilement en octaèdres réguliers ; lorsqu'il a été fondu, et qu'on le laisse refroidir lentement, il présente à sa surface l'apparence de feuilles de fougère. Sa densité est de 8,604 : quand ce métal a été écoulé, sa densité devient 8,69.

Ce métal est aussi oxidable que l'étain : quand on le chauffe à l'air, il brûle et se transforme en un oxide qui est d'un jaune brun. L'oxidabilité du cadmium étant beaucoup plus grande que celle du zinc, on comprend que l'oxide de cadmium doive se concentrer dans les premiers produits de la calcination à l'air du zinc contenant du cadmium.

Les acides sulfurique, chlorhydrique, azotique, acétique, dissolvent le cadmium, dégagent de l'hydrogène, et produisent des sels incolores, qui ne sont pas décomposés par l'eau.

L'acide sulfureux en dissolution dans l'eau attaque rapidement le cadmium, sans dégagement de gaz; il se forme dans cette réaction, d'après MM. Fordos et Gélis, un mélange de sulfate et de sulfure de cadmium.

Les alcalis oxident facilement le cadmium sous l'influence de la chaleur.

OXIDE DE CADMIUM. CdO.

Quelques chimistes pensent que la pellicule grise qui se forme à la surface du cadmium exposé à l'air humide, est un sous-oxide qui aurait pour formule : Cd^2O ; mais le seul oxide de cadmium qui puisse se combiner aux acides, est le protoxide CdO. On l'obtient à l'état d'hydrate blanc et gélatineux en décomposant un sel de cadmium par un excès de potasse ou de soude. Cet hydrate perd facilement son eau lorsqu'on le chauffe et devient brun.

D'après M. Nicklès, le monohydrate d'oxide de cadmium, CdO,HO , peut être préparé par une méthode semblable à celle qui a été décrite pour la préparation de l'hydrate de zinc cristallisé.

On obtient l'oxide de cadmium anhydre en chauffant le cadmium dans l'air ou dans l'oxigène. Cet oxide est jaune, brun ou noir, selon qu'il a été plus ou moins calciné. Il est quelquefois cristallisé en aiguilles purpurines, opaques et groupées en forme de rayons. Sa densité est de 8,13. Il est infusible et fixe; il est réduit par le charbon à une température peu élevée; on peut préparer facilement le cadmium par la distillation d'un mélange de cet oxide et de charbon.

CARACTÈRES DES SELS DE CADMIUM.

La plupart des sels de cadmium sont solubles dans l'eau; ils sont incolores. Leur saveur est métallique et désagréable. Une lame de zinc plongée dans leur dissolution en précipite le cadmium. Ces sels se reconnaissent aux caractères suivants :

Potasse et soude. — Précipité blanc d'oxide hydraté, insoluble dans un excès de réactif.

Ammoniaque. — Précipité blanc d'oxide hydraté, très soluble dans un excès de réactif.

Carbonate de potasse, de soude, ou d'ammoniaque. — Précipité blanc insoluble dans un excès de réactif, se formant même dans une liqueur qui contient beaucoup de chlorhydrate d'ammoniaque.

Bicarbonate de potasse. — Précipité blanc accompagné d'un dégagement d'acide carbonique.

Phosphate de soude. — Précipité blanc de phosphiate de cadmium.

Acide oxalique. — Précipité blanc qui se forme immédiatement : ce précipité est soluble dans l'ammoniaque.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc faiblement jaunâtre de cyanoferrure de cadmium, soluble dans l'acide chlorhydrique.

Cyanoferride de potassium. — Précipité jaune soluble dans l'acide chlorhydrique.

Infusion de noix de galle. — Pas de précipité.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité jaune de sulfure de cadmium, insoluble dans un excès de réactif et inaltérable à l'air.

Acide sulfhydrique. — Précipité jaune de sulfure, quel que soit l'état de la dissolution. Ce caractère est l'un des plus importants.

Les sels de cadmium sont très faciles à reconnaître au chalumeau. Lorsqu'on les chauffe à la flamme intérieure, avec du carbonate de soude, l'oxide se réduit, le métal se vaporise et s'oxide de nouveau à l'air en déposant sur le charbon un anneau rougeâtre.

CHLORURE DE CADMIUM. CdCl.

Le chlorure de cadmium préparé en dissolvant le cadmium dans l'acide chlorhydrique, cristallise en petits prismes rectangulaires à quatre pans qui sont hydratés, solubles dans l'eau, et efflorescents dans un air sec. Ce sel perd par la chaleur son eau de cristallisation, se fond un peu au-dessous du rouge, et se sublime en paillettes brillantes à une température élevée.

Le chlorure de cadmium forme des sels doubles avec les chlorures des métaux alcalins et le chlorhydrate d'ammoniaque. Il absorbe directement trois équivalents de gaz ammoniac ; sa dissolution dans l'ammoniaque liquide laisse déposer des cristaux qui ont pour formule $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$.

Le bromure et l'iodure ressemblent au chlorure, et sont sans aucune application.

SULFURE DE CADMIUM. CdS.

On obtient le sulfure de cadmium en précipitant un sel de cadmium par l'acide sulfhydrique ou par un sulfure soluble. Il présente une belle couleur jaune qui le fait quelquefois employer dans la peinture à l'huile. Il est pulvérulent, insoluble, insipide, fusible au rouge, et cristallise par le refroidissement en lames micacées d'une couleur citrine. Lorsqu'on le chauffe, il prend une couleur rouge cramoisi et redevient jaune à mesure qu'il se refroidit.

Les acides faibles n'attaquent pas sensiblement le sulfure de cadmium ; l'acide chlorhydrique concentré le dissout avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

Le sulfure de cadmium natif se présente en prismes hexagones terminés

par des pyramides. Sa couleur est d'un jaune clair; sa densité est de 4,8. Il n'est pas volatil. On peut préparer un sulfure de cadmium semblable au sulfure natif, en fondant un mélange de soufre et d'oxide de cadmium : $2\text{CdO} + 3\text{S} = \text{SO}_2 + 2\text{CdS}$.

AZOTATE DE CADMIUM. CdO, AzO^5 .

Ce sel est blanc, très soluble dans l'eau et même déliquescent; il cristallise en petits prismes qui contiennent quatre équivalents d'eau. On le prépare en traitant le cadmium par l'acide azotique, qui attaque ce métal avec une grande énergie.

SULFATE DE CADMIUM. $\text{CdO}, \text{SO}^3, 4\text{HO}$.

Ce sel est incolore, très soluble dans l'eau; il cristallise en gros prismes droits rectangulaires, contenant 25,5 pour cent d'eau ou quatre équivalents. Soumis à l'action de la chaleur, il perd toute son eau de cristallisation sans se fondre, dégage une partie de son acide, et se transforme en un sous-sulfate qu'une température rouge décompose complètement en acide sulfureux, en oxigène et en oxide de cadmium.

Le sulfate de cadmium anhydre absorbe directement trois équivalents d'ammoniaque.

On prépare le sulfate de cadmium en dissolvant le métal, l'oxide ou le carbonate de cadmium dans l'acide sulfurique.

CARBONATE DE CADMIUM.

Ce corps est blanc, pulvérulent, anhydre, facilement décomposable par la chaleur; on le prépare par double décomposition en traitant par un carbonate soluble un sel de cadmium en dissolution dans l'eau.

L'oxide de cadmium attire l'acide carbonique de l'air, et se change peu à peu en carbonate.

PHOSPHATE ET BORATE DE CADMIUM.

Ces sels sont presque insolubles dans l'eau. On peut les préparer par double décomposition.

EXTRACTION DU CADMIUM.

Lorsqu'on soumet à la distillation un mélange de minerai de zinc cadmifère et de charbon, le cadmium, étant plus volatil que le zinc, distille le premier et se rend dans les condensateurs. En fractionnant les produits de cette distillation, on peut obtenir un alliage très riche en cadmium. Pour retirer ensuite ce dernier métal, on dissout l'alliage de zinc et de cadmium qui contient presque toujours du cuivre, dans l'acide sulfurique ou dans l'acide chlorhydrique, et on en précipite le cadmium par

un excès d'acide sulfhydrique. Le sulfure de cadmium est lavé et repris par l'acide chlorhydrique concentré qui le dissout. Après avoir chassé l'excès de cet acide par l'évaporation, on verse dans la dissolution du carbonate d'ammoniaque en excès; ce réactif forme du carbonate de cadmium insoluble et redissout, à l'état de carbonates, le cuivre et même le zinc qui ont été précipités par l'hydrogène sulfuré. Le carbonate de cadmium est calciné, puis mêlé à du noir de fumée : on porte le mélange au rouge dans une cornue de grès ou de porcelaine, et il se forme des vapeurs de cadmium qui se condensent dans le col de la cornue.

Les dissolutions de cadmium précipitées par le zinc donnent un dépôt cristallin de cadmium métallique; mais ce métal ainsi préparé retient toujours du zinc

La plus grande partie du cadmium qu'on trouve dans le commerce des produits chimiques, vient des usines de zinc de la Silésie.

NICKEL.

Le nickel est d'un blanc d'argent quand il ne contient pas de cobalt. Il est inaltérable à l'air, ductile, malléable, et presque aussi réfractaire que le manganèse. Le charbon en s'unissant au nickel en augmente la fusibilité. Sa densité est de 8,279; elle devient 8,666 quand ce métal a été forgé. Le nickel est magnétique; une température de 350° suffit pour lui faire perdre cette propriété. Le nickel, préalablement chauffé, brûle dans l'oxygène comme le fer; il se dissout lentement dans les acides sulfurique, chlorhydrique et azotique.

Si les mines de nickel étaient abondantes, ce métal serait employé dans l'industrie, parce qu'il jouit de toutes les propriétés qui peuvent rendre un métal utile; on le fait entrer dans la composition d'un alliage imitant l'argent, que l'on nomme *packfong*, et qui sera décrit en traitant des alliages de cuivre.

OXIDES DE NICKEL.

Le nickel forme avec l'oxygène les composés suivants :

Protoxide.	NiO;
Sesqui-oxide	Ni ² O ³ ;
Peroxide.	Composition inconnue.

PROTOXIDE DE NICKEL. NiO.

On obtient cet oxide à l'état d'hydrate en précipitant un sel de nickel par un excès de potasse ou de soude.

Le carbonate de nickel, dissous dans un excès d'ammoniaque, laisse déposer par l'évaporation une poudre verte cristalline, qui a pour composition : NiO,HO.

L'oxide de nickel anhydre s'obtient par la calcination de l'azotate ou de l'hydrocarbonate de nickel. Il contient ordinairement une petite quantité de sesqui-oxide dont on peut le débarrasser, suivant M. Erdmann, en le soumettant à 100° environ, à un courant d'hydrogène.

Cet oxide a une couleur d'un gris cendré quand il est anhydre ; son hydrate est toujours d'un vert pomme ; il n'est pas magnétique ; il est insoluble dans la potasse et la soude, mais il se dissout à l'état hydraté dans l'ammoniaque, et forme une liqueur d'un beau bleu. La potasse, la baryte et la strontiane précipitent l'oxide de nickel de cette dissolution.

L'oxide de nickel peut être précipité dans certains cas par l'ammoniaque ; ainsi lorsqu'on verse un excès d'ammoniaque dans un sel de nickel qui contient d'autres sels métalliques, il se forme un précipité qui retient toujours du nickel. On ne doit donc pas employer l'ammoniaque pour séparer complètement l'oxide de nickel des autres oxides insolubles dans ce réactif.

L'oxide de nickel peut se combiner avec un certain nombre d'oxides métalliques ; il joue le rôle d'acide avec les bases fortes, et le rôle de base avec les oxides peu énergiques, comme l'alumine, le peroxide de fer, etc.

Le protoxide de nickel est ramené à l'état de nickel métallique pur, lorsqu'on le soumet, à une température rouge, à l'action de l'hydrogène.

On obtient le nickel fondu sous forme de culot, en réduisant l'oxide de nickel, au feu d'une bonne forge, dans un creuset brasqué.

M. Genth a trouvé à la surface d'un échantillon de cuivre noir du protoxide de nickel cristallisé en octaèdres réguliers, microscopiques, opaques, d'un éclat métallique, non attirables à l'aimant, et d'une densité de 5,74. Ces cristaux étaient inattaquables par l'acide azotique, l'acide chlorhydrique et même l'eau régale ; ils ne se dissolvaient que difficilement dans l'acide sulfurique bouillant.

SESQUI-OXIDE DE NICKEL. Ni_2O_3 .

On prépare cet oxide en soumettant l'azotate de nickel à une calcination modérée ; ou bien en faisant digérer l'hydrate d'oxide de nickel avec du chlore ou avec un hypochlorite alcalin. Lorsqu'on traite par un excès de chlore le carbonate de nickel tenu en suspension dans l'eau, on obtient un précipité de sesqui-oxide et une dissolution qui, par l'ébullition, dégage du chlore et laisse précipiter du sesqui-oxide de nickel hydraté, $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{HO}$; il reste dans la liqueur un sel de protoxide.

Le sesqui-oxide de nickel est noir ; il se décompose par la chaleur en oxigène et en protoxide de nickel ; les acides sulfurique et azotique le dissolvent en dégageant de l'oxigène, et produisent des sels de protoxide de nickel ; l'acide chlorhydrique le dissout avec dégagement de chlore : $\text{Ni}_2\text{O}_3 + 3\text{HCl} = 3\text{HO} + 2(\text{NiCl}) + \text{Cl}$.

L'ammoniaque décompose également le sesqui-oxide de nickel ; il se dégage de l'azote, et le sesqui-oxide est ramené à l'état du protoxide : $3(\text{Ni}^2\text{O}^3) + \text{AzH}^3 = 6\text{NiO} + 3\text{HO} + \text{Az}$.

Le sesqui-oxide de nickel doit donc être considéré comme un oxide indifférent qui ne se dissout ni dans les acides ni dans les alcalis.

PEROXIDE DE NICKEL.

On ne connaît pas encore exactement la composition de cet oxide. Il a été obtenu par M. Thenard en arrosant avec de l'eau oxigénée de l'hydrate de protoxide de nickel ; sa couleur est d'un vert sale ; il est fort peu stable.

CARACTÈRES DES SELS DE NICKEL.

Les sels de nickel sont tous à base de protoxide ; ceux qui sont solubles ont une belle couleur verte. Les sels anhydres ont une teinte jaune. Leur saveur est d'abord sucrée, puis âcre et métallique.

Les sels de nickel ont toujours une réaction acide ; ils ne sont précipités par aucun métal ; ils présentent avec les réactifs les caractères suivants :

Potasse. — Précipité vert-pomme, ne s'altérant pas à l'air.

Ammoniaque. — Précipité vert, soluble dans un excès d'ammoniaque, et produisant une liqueur d'un bleu légèrement violet. Cette dissolution est précipitée par la potasse.

Carbonate de potasse. — Précipité vert-pomme, insoluble dans un excès de réactif. Ce précipité est un carbonate basique et hydraté de protoxide de nickel.

Carbonate d'ammoniaque. — Précipité vert-pomme, soluble dans un excès de réactif ; la dissolution est d'un bleu verdâtre.

Phosphate de soude. — Précipité d'un blanc verdâtre, insoluble dans un excès de phosphate, soluble dans un excès d'acide phosphorique.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc-verdâtre.

Cyanoferride de potassium. — Précipité jaune-vert.

Tannin. — Pas de précipité.

Sulphydrate d'ammoniaque. — Précipité noir, légèrement soluble dans un excès de réactif.

Acide sulphydrique. — Cet acide ne précipite pas les sels acides de nickel, mais précipite complètement l'acétate ou les autres sels de nickel, en présence d'un acétate alcalin.

Tous les sels de nickel solubles sont décomposables par la chaleur : le sulfate est celui qui résiste le plus longtemps.

Les matières organiques, et principalement l'acide tartrique, empêchent l'oxide de nickel d'être précipité par les alcalis, mais ne s'opposent pas à la précipitation des sels de nickel par le sulphydrate d'ammoniaque.

Les acides étendus d'eau ne dissolvent le sulfure de nickel qu'avec len-

teur et en très faible quantité; aussi les sels de nickel acides sont-ils précipités même par une très faible proportion de sulfure alcalin.

Le sulfhydrate d'ammoniaque dissout en partie le sulfure de nickel dont il a d'abord déterminé la précipitation, et produit une liqueur foncée qui laisse déposer, par son exposition à l'air, un nouveau sulfure de nickel, insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque, et qui paraît être un polysulfure.

Les sels de nickel sont précipités à chaud par l'hydrate de protoxide de cobalt. Les sulfures hydratés de cobalt et de manganèse forment, lorsqu'on les met en contact avec ces sels, un précipité de sulfure de nickel.

Le cyanure de potassium produit dans les sels de nickel un précipité soluble dans un excès de ce réactif.

Les dissolutions de nickel mises en contact avec du zinc dégagent de l'hydrogène, et laissent précipiter des flocons verts d'hydrate de protoxide de nickel; la dissolution contient un sel double de nickel et de zinc.

D'après M. Becquerel, un excès de zinc en poudre décompose complètement le chlorure et le sulfate de nickel, en produisant un dégagement d'hydrogène, et un précipité noir qui paraît être du nickel ou un sous-oxide de ce métal.

Dosage du nickel.

On précipite toujours le nickel de ses dissolutions à l'état d'hydrate de protoxide au moyen de la potasse: le précipité lavé et calciné donne du protoxide de nickel qui n'est pas altéré par la calcination au contact de l'air.

CHLORURE DE NICKEL. NiCl.

Ce corps peut être obtenu à l'état anhydre, en faisant passer un courant de chlore sec sur du nickel chauffé au rouge, ou en calcinant légèrement le chlorure hydraté. Il est volatil et se dépose en belles paillettes d'un jaune d'or ressemblant à l'or mussif; décomposé par l'hydrogène dans un tube de porcelaine, à une température rouge, il donne une masse cohérente et brillante de nickel métallique.

Le chlorure de nickel anhydre paraît d'abord insoluble, mais il se dissout dans l'eau par une ébullition prolongée; sa dissolution est d'un beau vert.

On obtient le chlorure hydraté en traitant l'oxide ou le carbonate de nickel par l'acide chlorhydrique: la dissolution évaporée laisse déposer des cristaux d'un vert émeraude qui s'effleurissent à l'air et tombent en déliquescence.

Le chlorure de nickel anhydre absorbe l'ammoniaque et forme un sel ammonié qui, d'après M. H. Rose, a pour formule: $\text{NiCl}_2 \cdot 3\text{AzH}_3$. Ce sel, soumis à l'action de la chaleur, se décompose et laisse du nickel métallique.

Le chlorure correspondant au sesqui-oxide est à peine connu, et se décompose sous l'influence d'une faible chaleur.

IODURE DE NICKEL. NiI.

Ce corps cristallise avec 6 équivalents d'eau. Sa dissolution aqueuse évaporée à siccité et légèrement chauffée, laisse, après avoir été repris par l'eau, une poudre d'un rouge brun dont une partie se redissout dans l'iodure non altéré en lui communiquant une couleur d'un vert brun et une odeur d'iode. Le précipité brun qui se forme est un oxi-iodure qui a pour formule $NiI_2 \cdot (NiO)^3 \cdot 15HO$ (M. Erdmann).

L'iodure de nickel peut se combiner avec l'ammoniaque comme le chlorure.

SULFURES DE NICKEL.

Le nickel et le soufre se combinent directement par la voie sèche, en produisant un dégagement de lumière. Le sulfure de nickel se forme encore par l'action du soufre ou d'un mélange de soufre et de potasse sur les oxides de nickel, à une température rouge; il est alors identique avec le sulfure de nickel natif.

On obtient le sulfure de nickel hydraté en faisant passer du gaz acide sulfhydrique dans la dissolution d'un sel neutre de nickel. Pour que la précipitation soit complète, M. Gay-Lussac a proposé d'ajouter à cette dissolution un excès d'acétate de soude.

Le sulfure de nickel hydraté, obtenu par la voie humide, est d'un jaune brun foncé presque noir; il est attaqué à chaud par l'acide chlorhydrique concentré et se dissout en laissant dégager de l'acide sulfhydrique.

D'après M. Arfvedson, le sulfate de nickel, décomposé au rouge par un courant d'hydrogène, laisse pour résidu un sous-sulfure de nickel Ni_2S .

Il existe un bisulfure de nickel NiS_2 qu'on obtient en calcinant au rouge sombre un mélange de carbonate de nickel, de carbonate de potasse et de soufre. La masse, après avoir été lavée, laisse le bisulfure de nickel sous la forme d'une poudre d'un gris d'acier.

PHOSPHURE DE NICKEL. Ni^3Ph .

On prépare le phosphure de nickel en traitant à chaud le chlorure anhydre de nickel par l'hydrogène phosphoré. Le phosphore s'unit directement au nickel, à une température d'un rouge sombre, en produisant une masse d'apparence métallique, cassante, d'un blanc d'argent.

AZOTATE DE NICKEL. NiO, AzO^5 .

Ce sel est vert, très soluble dans l'eau, décomposable par la chaleur, et donne, suivant la température, du sesqui-oxide de nickel ou du proto-

toxide. On l'obtient en dissolvant le nickel dans l'acide azotique. L'azotate de nickel forme avec l'ammoniaque un composé soluble qui a pour formule : $\text{NiO}, \text{AzO}^5, (\text{AzH}^3)^2, \text{HO}$.

SULFATE DE NICKEL. NiO, SO^3 .

On prépare ce sel en attaquant le nickel par l'acide sulfurique étendu, ou en dissolvant dans cet acide l'oxide ou le carbonate de nickel.

Au-dessous de 15° , le sulfate de nickel cristallise en prismes rectangulaires à quatre pans d'un vert émeraude, contenant sept équivalents d'eau; entre 15 et 20° , ce sel affecte la forme d'octaèdres à base carrée, renfermant six équivalents d'eau de cristallisation.

Le sulfate de nickel cristallisé, exposé pendant quelque temps à une douce chaleur, éprouve, d'après M. Mitcherlich, une modification remarquable; ses cristaux perdent leur transparence et se changent en un amas d'octaèdres à base carrée.

Le sulfate de nickel est très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther; exposé à l'air, il y perd son eau de cristallisation en devenant successivement blanc et jaune. Il existe un sous-sulfate de nickel qu'on obtient sous la forme d'une poudre verte, insoluble dans l'eau, en précipitant le sel neutre en excès par la potasse, ou en le calcinant légèrement.

Le sulfate de nickel forme des sels doubles cristallisables et solubles, en s'unissant aux sulfates alcalins. Le sulfate de nickel anhydre absorbe 3 équivalents de gaz ammoniac, et produit un sel ammonié qui a pour formule $\text{NiO}, \text{SO}^3, 3\text{AzH}^3$.

D'après M. Erdmann, le sulfate de nickel, traité par l'ammoniaque liquide, donne naissance à des prismes bleus rectangulaires qui ont pour formule : $\text{NiO}, \text{SO}^3, (\text{AzH}^3)^2, 2\text{HO}$.

CARBONATE DE NICKEL.

Le carbonate neutre de nickel n'est pas connu. Le précipité vert-pomme qu'on obtient en versant dans une dissolution d'un sel de nickel un carbonate alcalin, est un sel basique hydraté, qui correspond par sa composition aux précipités qui se forment, dans des circonstances semblables, avec les sels de zinc et de cuivre. Le carbonate de nickel paraît se combiner en plusieurs proportions avec le protoxide de nickel hydraté.

Le sous-carbonate de nickel est soluble dans un excès de carbonate alcalin : chauffé en vases clos, ce sel laisse un résidu de protoxide de nickel; calciné au contact de l'air, il se change en sesqui-oxide. Il se combine avec l'ammoniaque, et donne naissance à un sel ammonié.

MINÉRAUX DE NICKEL.

On distingue les espèces suivantes parmi les minéraux qui contiennent du nickel :

- Oxide;
- Sulfure;
- Proto-arséniure NiAs ou kupfernichel;
- Bi-arséniure NiAs²;
- Arséniosulfure ou nickel gris;
- Antimoniosulfure;
- Arséniate;
- Arsénite;
- Silicate ou pimélite;
- Alliage avec le fer ou fer météorique.

KUPFERNICKEL. NiAs.

Ce corps est le minerai de nickel le plus abondant. Il est d'un gris rougeâtre métallique, ressemblant au cuivre; il est amorphe, très fragile; il répand l'odeur d'ail par le choc. Sa densité est de 7,65. L'acide chlorhydrique ne l'attaque pas; il se dissout rapidement dans l'acide azotique et l'eau régale, et se transforme par le grillage en sous-arséniate de nickel vert.

Le kupfernichel est souvent mélangé au bi-arséniure de nickel qui a pour formule : Ni As².

SPEISS.

On donne dans les arts le nom de *speiss* à une substance très fusible, qui s'amasse au fond des creusets dans lesquels on fabrique le smalt. Le speiss peut être considéré comme un arséniosulfure de nickel : il contient environ 49 p. 100 de nickel, 38 d'arsenic, 8 de soufre, et de petites quantités de cobalt, de cuivre et d'antimoine; on trouve quelquefois le speiss cristallisé en octaèdres à base carrée ayant le même aspect que le kupfernichel. Le speiss sert en Allemagne à l'extraction du nickel qui entre dans la composition du packfung.

PRÉPARATION DU NICKEL.

Le nickel s'extrait toujours du kupfernichel ou du speiss. La séparation de ce métal d'avec l'arsenic présente souvent de grandes difficultés. On commence d'abord par réduire le minerai en poudre, et on le grille à plusieurs reprises, soit seul, soit avec du charbon, pour volatiliser la plus grande partie de l'arsenic. Il reste toujours après ces grill-

lages une certaine quantité d'arsenic que l'on enlève par les méthodes suivantes.

Première méthode de M. Berthier.

On grille d'abord la mine seule avec précaution pour qu'elle ne fonde pas, puis on la chauffe avec du charbon. Quand on a dégagé ainsi le plus possible d'arsenic, on fait dissoudre le résidu dans l'eau régale; la liqueur est évaporée à sec; on la reprend par l'eau, et on la précipite avec précaution par du carbonate de soude: on obtient d'abord un précipité blanc d'arséniate d'antimoine; lorsque le précipité commence à se colorer, on ajoute dans la liqueur du perchlorure de fer, et l'on y verse de nouveau du carbonate de soude: il se forme alors de l'arséniate de peroxide de fer qui est blanc; et quand tout l'arsenic est précipité, on voit apparaître l'hydrate jaune de peroxide de fer. Lorsque la dissolution ne laisse plus déposer de précipité jaune par le carbonate alcalin, on est certain qu'elle ne contient plus que du cobalt et du nickel; en continuant à ajouter le carbonate de soude, on précipite les carbonates de cobalt et de nickel que l'on sépare l'un de l'autre par des méthodes que nous exposerons plus loin.

Deuxième méthode de M. Berthier.

Cette méthode consiste à griller d'abord la mine, et à la mélanger avec du fer métallique; on fait dissoudre le tout dans l'eau régale; on évapore à sec; le résidu repris par l'eau laisse une grande quantité d'arséniate de peroxide de fer.

La liqueur contient encore de l'arséniate de fer, que l'on précipite par une addition convenable de carbonate de soude; elle peut aussi retenir du cuivre dont on détermine la précipitation au moyen de l'acide sulfhydrique.

Méthode de M. Wöhler.

Lorsque l'arséniure de nickel est pur, on en extrait facilement le nickel, par une méthode que l'on doit à M. Wöhler, et qui consiste à chauffer au rouge sombre, dans un creuset de Hesse, un mélange composé d'une partie d'arséniure de nickel, de 3 p. de carbonate de potasse et de 3 p. de soufre. Le soufre se combine avec le nickel, l'arsenic et le potassium, et il se produit en même temps une certaine quantité de sulfate de potasse. La masse fondue et refroidie est grossièrement pulvérisée et traitée par l'eau, qui dissout le sulfate de potasse, l'excès de sulfure de potassium et un sulfo-arséniate de potasse, c'est-à-dire une combinaison soluble de sulfure d'arsenic et de sulfure de potassium. L'eau laisse une poudre cristalline, insoluble, douée de l'éclat métallique, qui consiste en sulfure de nickel complètement dépouillé d'arsenic. Pour

convertir ce sulfure en sels de nickel purs, il suffit de le traiter par l'acide azotique ou par l'acide sulfurique : on peut aussi, par le grillage, le transformer en oxide de nickel.

Méthode de M. Liebig.

M. Liebig a conseillé d'attaquer dans une chaudière de plomb l'arséniure de nickel par un mélange de spath fluor et d'acide sulfurique. Il se forme du fluorure d'arsenic qui est volatil ; on calcine ensuite la masse dans un creuset, afin de volatiliser l'excès d'acide sulfurique ; il reste un sel de nickel ne contenant plus de traces d'arsenic.

COBALT.

Le cobalt a été isolé en 1733 par Brandt.

Il est très difficile d'obtenir ce métal à l'état de pureté ; le cobalt retient presque toujours des traces de fer, d'arsenic ou de nickel.

On prépare le cobalt métallique, en réduisant l'oxide de cobalt par le charbon, ou en calcinant à une température élevée l'oxalate de cobalt.

L'oxide de cobalt peut être aussi réduit par l'hydrogène, et si l'opération s'est faite à une température peu élevée, le métal est pyrophorique comme le fer. Le chlorure de cobalt soumis, au rouge, à l'action de l'hydrogène, donne de l'acide chlorhydrique et un résidu de cobalt métallique.

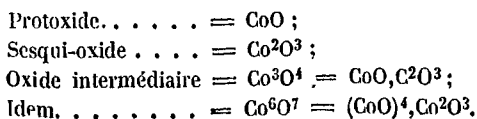
Le cobalt peut être obtenu en culot ; il a quelquefois la blancheur de l'argent et peut prendre un beau poli. Sa cassure est à grains très fins et ressemble à celle de l'acier. Sa densité paraît être de 8,6. Il est magnétique.

Le cobalt est aussi difficile à fondre que le fer, et il est fixe comme ce dernier métal. Il se conserve sans altération dans l'air et dans l'eau à la température ordinaire ; mais il s'oxide rapidement à une température élevée.

Les acides sulfurique et chlorhydrique le dissolvent lentement avec dégagement d'hydrogène. L'acide azotique l'attaque au contraire avec énergie.

Le cobalt s'unit directement au chlore, au soufre, au phosphore et à l'arsenic.

Il forme en se combinant avec l'oxigène les composés suivants :



PROTOXIDE DE COBALT. CoO .

On obtient le protoxide de cobalt anhydre sous la forme d'une poudre amorphe d'un vert olive foncé, en calcinant au rouge, à l'abri de l'air, le protoxide de cobalt hydraté ou le carbonate de cobalt.

On prépare l'hydrate de protoxide en traitant un sel de cobalt par de la potasse caustique; sa couleur est rose, il a pour formule CoO, HO .

Le précipité bleu qui se forme lorsqu'on décompose les sels de cobalt par un faible excès de potasse, n'est pas de l'oxide de cobalt, comme on l'a cru pendant longtemps, mais un sel basique.

L'oxide de cobalt chauffé au contact de l'air absorbe l'oxigène et se transforme en oxide intermédiaire Co^3O^4 . L'hydrate d'oxide de cobalt, laissé pendant quelque temps dans de l'eau aérée, se change également en un corps d'un vert sale, qui paraît être un hydrate d'oxide intermédiaire.

Le protoxide de cobalt chauffé avec le verre ou le borax produit des teintes d'un bleu très pur, qui résistent aux températures les plus élevées d'un four à porcelaine, et forment une couleur *au grand feu*. Il suffit d'une trace de cet oxide pour donner une couleur bleue très sensible. Le borax, coloré par l'oxide de cobalt et traité par l'eau, laisse déposer un précipité d'un bleu foncé.

L'oxide de cobalt se combine avec les alcalis et les oxides métalliques; lorsqu'on le chauffe au creuset d'argent avec de la potasse, on obtient une combinaison d'un très beau bleu, qui se décompose par le contact de l'eau.

L'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque dissolvent l'oxide de cobalt; la liqueur prend une teinte d'un jaune rougeâtre.

L'oxide de cobalt se combine sous l'influence de la chaleur avec la magnésie, l'alumine, l'oxide de zinc: la combinaison d'oxide de cobalt avec la magnésie est rose; celle produite avec l'alumine est d'un bleu magnifique; la combinaison de l'oxide de cobalt avec l'oxide de zinc est d'un beau vert.

L'hydrate de protoxide de cobalt se dissout à l'aide de la chaleur dans un grand nombre de sels ammoniacaux et en chasse l'ammoniaque.

L'oxide de cobalt est employé pour colorer le verre et la porcelaine en bleu.

SESQUI-OXIDE DE COBALT. Co^2O^3 .

Cet oxide est noir; il peut être obtenu anhydre ou hydraté; il se décompose par la chaleur et se transforme en oxide intermédiaire Co^3O^4 . On obtient, d'après M. Becquerel, cet oxide cristallisé en maintenant le protoxide de cobalt pendant longtemps en fusion avec de la potasse.

Le sesqui-oxide de cobalt joue le rôle d'une base faible; il se dissout

dans quelques acides, surtout dans l'acide acétique, et forme des liqueurs brunes qui, par la plus faible élévation de température, dégagent de l'oxygène et se transforment en sels de protoxide. Le sesquioxide de cobalt se dissout également à froid dans l'acide chlorhydrique; cette dissolution se décompose par la chaleur et dégage du chlore.

L'acide oxalique se combine avec le sesqui-oxyde de cobalt, et produit une liqueur verte qui dégage de l'acide carbonique lorsqu'on la fait chauffer; la couleur que prend la dissolution est due, d'après M. Winkelblech, à un oxyde intermédiaire qui reste uni à l'acide oxalique.

On prépare le sesqui-oxyde de cobalt anhydre en soumettant l'azotate de cobalt à une légère calcination, ou en chauffant à l'air, au rouge sombre, le cobalt réduit par l'hydrogène.

On obtient cet oxyde hydraté en faisant passer un courant de chlore dans de l'eau qui tient en suspension de l'hydrate de protoxide ou du carbonate de cobalt; cet hydrate a pour composition : $\text{Co}^2\text{O}^3, \text{HO}$.

OXIDES DE COBALT INTERMÉDIAIRES.

L'oxyde de cobalt ayant pour formule Co^3O^4 est noir; on le prépare à l'état anhydre en calcinant du sesqui-oxyde de cobalt, ou en chauffant au contact de l'air du protoxide; l'hydrate prend naissance lorsqu'on expose de l'hydrate de protoxide dans de l'eau aérée; sa couleur est alors d'un vert sale. Il peut se combiner avec l'acide oxalique sans éprouver de décomposition, et forme un sel qui est vert.

M. Beetz a signalé dans ces derniers temps l'existence d'un nouvel oxyde intermédiaire, ayant pour formule : Co^6O^7 , que l'on obtient en chauffant à l'air du carbonate de cobalt. Il est probable que les oxydes de cobalt CoO et Co^2O^3 peuvent se combiner entre eux en plusieurs proportions.

CARACTÈRES DES SELS DE COBALT.

Les sels de cobalt sont à base de protoxide; dissous dans une grande quantité d'eau, ils sont d'un beau rose fleur de pêcher, ou d'un rouge grenat; lorsque leur dissolution est concentrée, ils deviennent quelquefois bleus. Les sels cristallisés sont rouges. Les sels solubles calcinés ou les sels insolubles seulement desséchés peuvent être roses, lilas, ou bleus. Leur saveur est astringente et métallique, leur réaction est toujours acide. Ils se reconnaissent aux caractères suivants :

Potasse. — Précipité bleu qui est un sel basique; ce précipité devient rose par un excès d'alcali, et prend une teinte d'un vert sale en se sur-oxidant. La présence des matières organiques empêche la précipitation.

Ammoniaque. — Précipité bleu, devenant vert et se dissolvant ensuite

dans un excès de réactif en produisant une liqueur d'un brun rougeâtre. Lorsque cette dissolution ammoniacale contient un grand excès de sel ammoniac, elle n'est pas précipitée par la potasse.

Carbonate de potasse. — Précipité rouge de carbonate basique.

Carbonate d'ammoniaque. — Précipité rouge, soluble dans le chlorhydrate d'ammoniaque.

Phosphate du soude. — Précipité bleu-violet de phosphate de cobalt.

Arséniate de soude. — Précipité rose d'arséniate de cobalt.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité vert sale devenant gris

Cyanoferride de potassium. — Précipité d'un rouge foncé.

Tannin. — Pas de précipité.

Sulphhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif; les matières organiques ne s'opposent pas à cette précipitation.

Acide sulfhydrique. — Pas de précipité, si l'acide du sel est énergique et en excès; en présence d'un excès d'acétate de soude, les sels de cobalt sont complètement précipités en noir par l'acide sulfhydrique.

Sulfures solubles. — Précipité noir de sulfure de cobalt.

Les sels de cobalt se reconnaissent très facilement au chalumeau; la plus petite quantité colore en bleu le borax et l'alumine.

Dosage du cobalt.

On précipite ordinairement le cobalt de ses dissolutions au moyen de la potasse: il se forme d'abord un précipité bleu qui passe au vert au bout de quelques instants; la précipitation doit être faite à chaud; le précipité est lavé à l'eau chaude, desséché et pesé.

Lorsqu'on veut obtenir une détermination de cobalt très exacte, on ne doit pas doser ce métal à l'état de protoxide; car ce corps, calciné au contact de l'air, absorbe l'oxygène et éprouve des changements de poids qui rendraient l'analyse incertaine. Il est mieux alors de prendre une certaine quantité de l'oxide et de le réduire par l'hydrogène dans une petite ampoule de verre, afin de peser le cobalt à l'état de métal.

Si la dissolution contient des sels ammoniacaux, on doit décomposer ces sels par un excès de carbonate de potasse, ou mieux, précipiter le cobalt au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque; on lave le sulfure avec une eau contenant du sulfhydrate d'ammoniaque, on le dissout dans l'eau régale, et l'on précipite l'oxide de cobalt au moyen de la potasse.

CHLORURE DE COBALT. CoCl .

On obtient le chlorure de cobalt en dissolvant dans l'acide chlorhydrique, du protoxide, du sesqui-oxide, ou bien du carbonate de cobalt. Sa dissolution est rouge; mais lorsqu'elle est très acide ou qu'on la chauffe

après l'avoir concentrée, elle devient bleue; si elle prend une teinte verte par la concentration, c'est qu'elle contient de l'oxide de nickel ou de l'oxide de fer.

La dissolution donne, par l'évaporation, des cristaux de chlorure de cobalt hydraté, qui sont décomposés par la chaleur en acide chlorhydrique, en chlorure anhydre qui se sublime, et en oxide de cobalt.

La propriété que présente le chlorure de cobalt de devenir bleu par la concentration et la chaleur, le rend propre à la préparation d'une *encre de sympathie*.

Cette encre peut être faite avec du chlorure de cobalt pur, ou avec un sel de cobalt contenant une certaine quantité de fer. On obtient l'encre verte en dissolvant 1 partie de cobalt gris (arséniosulfure de cobalt) dans 3 parties d'acide azotique; on étend la dissolution de 24 parties d'eau, et l'on y ajoute du sel marin et du chlorhydrate d'ammoniaque. La liqueur que l'on obtient ainsi forme sur le papier des lettres qui sont à peine visibles; mais lorsqu'on les chauffe légèrement, elles apparaissent avec une belle couleur verte, et disparaissent peu à peu lorsqu'on expose le papier à l'influence de l'air humide.

Du reste toutes les dissolutions métalliques ou organiques qui se colorent sous l'influence de la chaleur ou par l'action des réactifs, peuvent servir d'*encres de sympathie*.

Le chlorure de cobalt anhydre absorbe le gaz ammoniac et forme un composé qui a pour formule: $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{AzH}_3$.

Le sesqui-oxide de cobalt se dissout à froid dans l'acide chlorhydrique, et forme un sesquichlorure Co^2Cl^3 , qui se décompose par la plus faible élévation de température.

SULFURES DE COBALT.

On connaît trois sulfures de cobalt qui ont pour formules: CoS ; Co^2S^3 et CoS^2 .

PROTOSULFURE DE COBALT. CoS .

On obtient ce sulfure en chauffant le cobalt ou ses oxides avec un excès de soufre, à une température rouge. Ce sulfure a un aspect cristallin et une couleur d'un gris métallique. On le prépare à l'état d'hydrate en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution d'un sel de cobalt neutre ou d'un sel acide, en présence de l'acétate de soude.

Lorsqu'on soumet le sulfate de cobalt, dans un tube de porcelaine rouge, à l'action de l'hydrogène, il se forme de l'eau, de l'acide sulfureux, et un résidu d'oxisulfure de cobalt, CoS, CoO , que les acides déboulent en oxide de cobalt qui se dissout et en sulfure CoS .

SESQUISULFURE DE COBALT. Co^2S^3 .

Ce sulfure se rencontre dans le règne minéral. Il est cristallisé en octaèdres d'un gris d'acier. On l'obtient en chauffant entre 250 et 300° le sesqui-oxide de cobalt dans un courant d'acide sulfhydrique sec.

BISULFURE DE COBALT. CoS^2 .

Ce corps se forme, selon M. Setterberg, lorsqu'on chauffe dans une cornue de verre un mélange d'une partie de carbonate de cobalt et d'une partie et demie de soufre, en prenant la précaution de ne pas élever la température du mélange au-delà du terme où le soufre distille. Si la chaleur était portée au rouge, le bisulfure CoS^2 se décomposerait en soufre et en protosulfure de cobalt CoS .

Le bisulfure de cobalt est une poudre noire, amorphe, insoluble dans les alcalis caustiques, et très difficilement attaquable par les acides; elle se dissout cependant dans l'acide azotique et dans l'eau régale.

PHOSPHURES DE COBALT. Co^3Ph .

On prépare ce composé par un procédé dont M. H. Rose s'est servi pour obtenir plusieurs autres phosphures métalliques, et qui consiste à traiter les chlorures anhydres par l'hydrogène phosphoré. Le chlorure de cobalt est décomposé, à une température peu élevée, par l'hydrogène phosphoré et transformé en un composé qui a pour formule : Co^3Ph . On peut aussi préparer ce phosphure en exposant le sous-phosphate de cobalt à un courant d'hydrogène ou à l'action du charbon.

ARSÉNIURES DE COBALT.

Lorsqu'on décompose, à une température rouge, l'arséniate de cobalt par le charbon ou par l'hydrogène, on obtient une masse blanche, cassante, fusible, douée de l'éclat métallique, qui est formée de 38,5 d'arsenic et de 61,5 de cobalt. Cette composition correspond à la formule Co^3As^2 .

L'arsenic et le cobalt peuvent aussi se combiner directement.

La nature présente plusieurs arséniures de cobalt dont les deux principaux sont, CoAs et Co^2As^3 ; ils correspondent aux deux oxides de cobalt. Il arrive souvent que dans le sesqui-arséniure de cobalt naturel, le cobalt est en partie remplacé par du fer ou par du nickel. L'arséniure Co^2As^3 se décompose lorsqu'on le distille en vase clos; une partie de l'arsenic se sublime, et il reste un arséniure fusible à une température élevée, blanc, cassant, et qui n'est pas magnétique.

AZOTATE DE COBALT. CoO, AzO^5 .

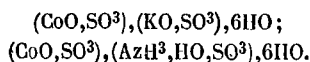
Ce sel cristallise en petits cristaux rouges, déliquescents; il se décompose par la chaleur, comme tous les azotates; lorsqu'on le chauffe à une température modérée, il produit du peroxide de cobalt.

Il existe un azotate de cobalt basique.

SULFATE DE COBALT. CoO, SO^3 .

Le sulfate de cobalt qui se dépose d'une dissolution aqueuse au-dessous de 15° , forme des cristaux rouges semblables, quant à la forme, à ceux du sulfate de fer, et renfermant 7 équivalents d'eau de cristallisation ($\text{CoO}, \text{SO}^3, 7\text{HO}$).

Les cristaux qui se forment entre 15 et 20° ressemblent au sulfate de magnésie, et ne contiennent que 6 équivalents d'eau. Ce dernier sulfate ($\text{CoO}, \text{SO}^3, 6\text{HO}$) forme des sels doubles cristallisables avec le sulfate de potasse et le sulfate d'ammoniaque :



On obtient le sulfate de cobalt sans mélange de sulfate de nickel, en traitant un minerai qui vient de Norwége, et qui se compose principalement de soufre, d'arsenic, de cobalt et de fer. On le réduit en une poudre très fine qu'on grille dans la moufle d'un fourneau d'essayeur. On y ajoute de temps en temps de petites quantités de poussière de charbon pour décomposer les arsénates, et l'on continue le grillage jusqu'à ce qu'on ne sente plus d'odeur alliécée. Les métaux sont oxidés en partie pendant le grillage; on les traite par l'acide sulfurique, auquel on ajoute une petite quantité d'acide chlorhydrique qui favorise leur dissolution. La liqueur étendue d'eau est mise en ébullition avec un excès de craie qui précipite l'oxide de fer; on fait passer un courant de gaz acide sulfhydrique à travers la dissolution; la liqueur filtrée abandonne par la concentration et le refroidissement, des cristaux parfaitement purs de sulfate de cobalt.

CARBONATE DE COBALT.

Les sels de cobalt se comportent comme les sels de nickel, de zinc et de magnésie, quand on les précipite par un carbonate alcalin: il ne se produit pas de carbonate neutre par double décomposition, mais un sel basique qui peut être considéré comme une combinaison de carbonate neutre de cobalt et d'oxide de cobalt hydraté.

D'après M. Beetz, le protoxide de cobalt s'unit en trois proportions différentes avec l'acide carbonique et l'eau.

1° Le précipité rouge qu'on obtient en précipitant à chaud un sel de cobalt par un carbonate alcalin, a pour formule: $(\text{CoO})^5, (\text{Co}^2)^2, 4\text{HO}$.

2° Le précipité d'un rouge plus clair qui se produit lorsqu'on verse à froid du carbonate de soude dans un sel de cobalt, a pour composition : $(\text{CoO})^4, (\text{CO}^2)^2, 7\text{HO}$.

3° Si l'on fait bouillir du carbonate de cobalt avec du carbonate de soude, il se forme une poudre d'un bleu indigo, qui a pour formule : $(\text{CoO})^4, \text{CO}^2, 4\text{HO}$.

Ce dernier précipité, lavé au contact de l'air, s'oxide et devient verdâtre.

PHOSPHATE DE COBALT.

Ce sel est insoluble dans l'eau ; il se produit par double décomposition, et se précipite avec une couleur d'un violet foncé ; on obtient une substance bleue connue sous le nom de *bleu Thenard*, en calcinant au rouge cerise, pendant une demi-heure, dans un creuset couvert, une partie de phosphate de cobalt humide avec 8 parties d'alumine en gelée, et en réduisant en poudre très fine le produit de la calcination.

ARSÉNIATE ET ARSÉNITE DE COBALT.

Ces sels sont insolubles dans l'eau. Leur couleur est d'un beau rose ; ils se préparent par double décomposition. La couleur de l'arséniat de cobalt ne change pas par la dessiccation : une température élevée lui communique au contraire une teinte violette ou lilas.

SILICATE DE COBALT. — SAFRE.

On donne le nom de *safre* à une combinaison de silice et d'oxide de cobalt qui sert à préparer l'*azur*. Le safre du commerce est un simple mélange de cobalt grillé et de quartz réduit en poudre fine.

SMALT OU AZUR.

Le smalt est un vert bleu que l'on prépare en chauffant du minerai de cobalt grillé avec du sable quartzeux et de la potasse.

L'*azur* est du smalt réduit en poudre impalpable.

Voici la composition d'un azur de première qualité :

Protoxide de cobalt. . . .	14,7
Oxide de fer	4,2
Oxide de plomb.	4,7
Alumine	5,0
Potasse	14,1
Silice.	54,8

La production du smalt en Allemagne est annuellement d'environ 12 à 14 mille quintaux métriques.

PRINCIPAUX MINÉRAUX DE COBALT.

Le cobalt se trouve principalement dans les minéraux suivants :

Minéraux oxygénés. . .	{	Oxide pur ;
		Oxide mélangé à l'oxide de manganèse.
Minéraux sulfurés. . .	{	Sulfure ;
		Sulfate.
Minéraux arséniés. . .	{	Arséniures ;
		Arséniosulfure, ou cobalt gris ;
		Arséniate ;
		Arsénite.

OXIDE DE COBALT.

Ce minéral est assez rare ; on cite cependant un oxide de cobalt manganésifère qui se trouve près de Garitz en Lusace et qui contient 19,4 p. 100 d'oxide de cobalt.

On a découvert récemment en France et en Amérique des oxides de manganèse qui sont riches en oxide de cobalt.

M. le duc de Luynes a constaté la présence de l'oxide de cobalt dans le grès tertiaire supérieur de la butte d'Orsay, près Paris.

ARSÉNIURES.

Il existe dans la nature plusieurs arséniures de cobalt qui se trouvent mélangés avec des arséniures et des arséniosulfures de fer et de nickel.

Ces minéraux sont d'un gris blanc, à cassure grenue : lorsqu'ils sont cristallisés, leur forme dérive du cube.

ARSÉNIOSULFURE, COBALT GRIS.

Ce minéral est formé par la combinaison d'équivalents égaux de bi-arséniure et de bisulfure de cobalt ; sa formule est : $\text{CoAs}_2, \text{CoS}_2$.

Il ressemble beaucoup à l'arséniure de cobalt par ses propriétés physiques. Sa couleur est grisâtre ; il cristallise en cubes et en octaèdres réguliers, d'une densité de 6,4.

Ce corps est inattaquable par les acides sulfurique et chlorhydrique. Le cobalt gris est le minerai de cobalt le plus riche et le plus recherché. Le cobalt gris de Tunaberg en Suède contient 39 p. 100 de cobalt. L'absence presque complète de nickel dans ce minerai le rend préférable à tous les autres pour l'extraction du cobalt.

On trouve quelquefois à la surface des minerais de cobalt, de l'oxide noir ou brun qui provient sans doute de leur altération à l'air. Le cobalt arsenical est recouvert assez souvent d'arséniate de cobalt d'une couleur rose fleur de pêcher qui passe au rouge cramoisi.

Extraction du cobalt.

Pour extraire le cobalt par le procédé de M. Wœhler, on fait fondre une partie de cobalt arsenical avec 3 p. de soufre et 3 p. de carbonate de potasse ; il se forme une combinaison soluble de sulfure d'arsenic et de sulfure de potassium qu'on enlève par des lavages, et il reste un résidu insoluble de sulfure de cobalt pur. Ce dernier sulfure est fondu une seconde fois avec du charbon et du sulfate de potasse, et soumis ensuite à un grillage qui le rend soluble dans les acides sulfurique et chlorhydrique. Les oxides de fer et de cuivre sont enlevés par les méthodes qui ont été décrites en traitant du nickel.

M. Liebig conseille de calciner le cobalt arsenical grillé, avec trois fois son poids de bisulfate de potasse. Lorsque l'acide sulfurique en excès est éliminé, et que la masse est devenue molle, on la retire du creuset, et on la traite par l'eau qui laisse un résidu d'oxide de fer et d'arséniate de fer, et qui dissout le sulfate de cobalt. Si le minerai grillé contient beaucoup d'arsenic, on y ajoute une certaine quantité de sulfate de fer desséché et de nitre, qui transforment l'arsenic en arséniate de fer insoluble. Ce procédé d'extraction du cobalt est basé sur la grande fixité du sulfate de cobalt et l'insolubilité de l'arséniate de fer.

M. Debette a fait connaître un procédé très simple, qu'on suit en Allemagne pour préparer l'oxide de cobalt destiné à la peinture sur porcelaine.

On grille le minerai de cobalt aussi complètement que possible ; on en fait avec de l'acide sulfurique une bouillie épaisse qu'on chauffe pendant un certain temps entre 200 et 300° dans un creuset de terre, et qu'on calcine ensuite au rouge pendant environ une heure. Après le refroidissement, on pulvérise la masse et on la traite par l'eau bouillante ; on filtre la liqueur, on l'étend d'eau légèrement acidulée par de l'acide sulfurique, puis on la précipite, en l'agitant sans cesse, par une dissolution de carbonate de soude, jusqu'à ce que la liqueur ne soit plus acide, et que le précipité soit devenu brun. Tout le fer s'est alors précipité à l'état de sous-arséniate, et il ne reste dans la liqueur que du sulfate de cobalt : d'un autre côté, on fond ensemble 10 p. de potasse du commerce, 10 p. de sable quartzeux, et 1 p. de poussier de charbon ; on traite la masse pulvérisée par l'eau bouillante ; on décante la dissolution qui contient un silicate de potasse, dont on se sert pour précipiter le sulfate de cobalt ; il se forme du sulfate de potasse soluble, et il se précipite un mélange intime de silice gélatineuse et d'oxide de cobalt qui entraîne un peu de silicate de potasse. Ce précipité est brun, mais, appliqué sur la porcelaine, il produit pendant la cuisson une belle couleur bleue.

Séparation du cobalt et du manganèse.

Pour séparer le cobalt du manganèse, on fait bouillir avec un excès de carbonate de soude la dissolution des deux oxides dans un acide; le précipité bien lavé est traité par du cyanure de potassium; tout le cobalt entre en dissolution à l'état de cyanure double de cobalt et de potassium. Une partie du manganèse reste à l'état d'oxide insoluble; l'autre se dissout dans la liqueur en produisant un cyanure double de manganèse et de potassium. On fait bouillir la dissolution, on l'évapore à siccité, et l'on reprend le résidu par l'eau; le manganèse s'en sépare à l'état d'oxide, tandis que le cyanure de cobalt reste dissous.

Le cobalt peut être encore séparé du manganèse, en ajoutant de l'acétate de soude à la dissolution des deux sels, et en faisant passer dans la liqueur un excès d'acide sulfhydrique; le cobalt se précipite à l'état de sulfure hydraté, qu'on lave avec de l'eau contenant une petite quantité d'hydrogène sulfuré pour empêcher la sulfatation et par suite la dissolution du sulfure. Le sel de manganèse n'est pas précipité par l'acide sulfhydrique, même en présence de l'acétate de soude.

Séparation du nickel et du cobalt.

On sépare le cobalt et le nickel par des méthodes qui sont dues à MM. Philips, Laugier, Berthier, H. Rose et Liebig.

La méthode de Philips consiste à mêler la dissolution des deux métaux avec une quantité d'ammoniaque suffisante pour que les oxides de cobalt et de nickel entrent en dissolution. On traite ensuite la liqueur étendue par un grand excès de potasse, qui précipite le nickel et laisse le cobalt en dissolution.

M. Berthier conseille de précipiter les deux métaux à l'état d'oxides hydratés au moyen de la potasse, et de faire passer dans le mélange un courant de chlore. L'oxide de cobalt se transforme en sesqui-oxide de cobalt qui est insoluble, tandis que l'oxide de nickel se dissout dans un excès de chlore.

La méthode de Laugier consiste à précipiter les métaux par un carbonate soluble. On traite le mélange des carbonates métalliques insolubles par un excès d'acide oxalique qui dissout l'oxide de fer, s'il en existe dans le précipité, et forme des oxalates de nickel et de cobalt insolubles; ces deux sels sont dissous dans un excès d'ammoniaque, et la liqueur est abandonnée à l'air. Le sel de nickel se précipite sous forme de poudre verte, tandis que le cobalt reste en dissolution à l'état de sel double ammoniacal d'une couleur rouge. On retire ensuite par la calcination les oxides contenus dans les oxalates ammoniacaux de nickel et de cobalt.

M. H. Rose a fait connaître récemment un procédé qui permet de séparer complètement l'oxide de cobalt de l'oxide de nickel. On dissout ces

deux oxides dans un excès d'acide chlorhydrique, on étend la dissolution d'une grande quantité d'eau, et on y fait passer un courant de chlore jusqu'à saturation complète.

Tout le protochlorure de cobalt passe à l'état de sesquichlorure, tandis que le protochlorure de nickel n'éprouve aucun changement. La dissolution est abandonnée à froid pendant douze ou quinze heures avec un excès de carbonate de barite. Le sesqui-oxide de cobalt se précipite et se mêle à l'excès de carbonate de barite. On lave le précipité avec de l'eau froide, puis on le dissout dans l'acide chlorhydrique, et après en avoir séparé toute la barite par l'acide sulfurique, on précipite l'oxide de cobalt par la potasse caustique.

La dissolution, dont on a séparé l'oxide de cobalt par un excès de carbonate de barite, est d'un vert pur; elle ne contient pas la plus légère trace d'oxide de cobalt. On élimine la barite par un excès d'acide sulfurique, et l'on précipite l'oxide de nickel à l'état de pureté par une dissolution de potasse.

M. Liebig a proposé, pour séparer le cobalt du nickel, une méthode fondée sur la propriété que présente le cyanure double de nickel et de potassium d'être décomposé par les acides étendus, tandis que le composé correspondant de cobalt résiste à leur action.

On ajoute à la dissolution acide des deux oxides, du cyanure de potassium jusqu'à ce que le précipité qui s'est d'abord formé, se soit redissous. La liqueur est maintenue pendant quelques instants à l'ébullition, abandonnée ensuite au refroidissement, et sursaturée par de l'acide sulfurique étendu qui forme un précipité verdâtre.

La dissolution contient le cobalt à l'état de cyanure double alcalin, tandis que le précipité retient tout le nickel.

ÉTAIN.

L'étain est un des métaux les plus anciennement connus; il est presque aussi blanc que l'argent; son reflet cependant est un peu jaunâtre; il manifeste une odeur fort désagréable lorsqu'on le frotte entre les doigts. Il est très malléable; on peut le réduire par le battage en feuilles minces. L'étain est peu tenace, un fil de 2 millimètres se brise sous un poids d'environ 24 kilogrammes. Il fait entendre quand on le ploie un bruit particulier que l'on appelle *cri de l'étain*. L'étain est un des métaux les plus mous et les moins élastiques; aussi n'a-t-il pas de sonorité. Sa densité est de 7,285, et n'augmente pas par le martelage.

Il entre en fusion à la température de 228°. On peut le fondre dans une feuille de papier, lorsqu'il est en lames minces.

L'étain ne se volatilise pas aux températures les plus élevées. Il a une grande tendance à cristalliser. Ses cristaux appartiennent tantôt au système régulier, tantôt au système pyramidal. L'étain fondu, qu'on abandonne à un refroidissement lent, cristallise en prismes à huit faces. Quand on décape l'étain par un acide, on reconnaît que sa surface est cristalline.

Pour réduire l'étain en poudre, on le fait fondre à une température aussi basse que possible, on le coule dans une boîte à savonnette, et on l'agite jusqu'à ce qu'il soit refroidi. On obtient ainsi une poudre métallique que l'on met en suspension dans l'eau, et dont on sépare les parties les plus lourdes par décantation. Cette poudre d'étain, mêlée avec de la glu fondue, sert dans l'Inde à préparer une espèce de peinture métallique qui prend l'aspect de l'argent lorsqu'on la brunit avec une agate.

L'étain n'agit pas sensiblement sur l'air sec ou humide, aussi peut-on le conserver pendant longtemps à l'air sans altération; mais lorsqu'on élève la température, l'étain s'oxide rapidement, et se transforme d'abord en protoxide d'étain, et ensuite en acide stannique anhydre. Si l'on chauffe une petite quantité d'étain au rouge blanc, au moyen du chalumeau, et qu'on le projette sur le sol, on voit le métal se diviser en petits globules qui brûlent avec un vif éclat.

L'acide sulfurique étendu d'eau n'attaque pas l'étain d'une manière bien sensible, mais lorsqu'il est concentré et bouillant, il l'oxide rapidement, et dégage de l'acide sulfureux en laissant un résidu de sulfate de protoxide d'étain, ou une combinaison d'acide sulfurique et d'acide stannique.

L'acide chlorhydrique, en dissolution concentrée, dissout l'étain et le fait passer à l'état de protochlorure, en dégageant de l'hydrogène dont l'odeur est ordinairement alliée ($\text{Sn} + \text{HCl} = \text{SnCl} + \text{H}$). Le même acide étendu d'eau et froid ne dissout l'étain qu'avec une grande lenteur. L'étain est attaqué par l'acide azotique qui le transforme en acide métastannique hydraté ($\text{Sn}^{\text{so}}\text{O}^{\text{10}}, 10\text{HO}$), insoluble dans un excès d'acide azotique. L'eau concourt à cette oxidation, et son hydrogène, en s'unissant à une partie de l'azote de l'acide azotique, produit de l'ammoniaque qu'on retrouve dans la liqueur à l'état d'azotate. Lorsque l'acide azotique est monohydraté, il peut rester en contact avec l'étain sans l'altérer; mais si l'on fait intervenir une petite quantité d'eau, l'action se décide tout à coup, le métal est attaqué avec une extrême vivacité, et quelquefois même avec production de lumière: le mélange entre en ébullition, et dégage une grande quantité de vapeurs nitreuses.

L'acide azotique très faible attaque aussi l'étain, mais avec lenteur.

L'eau régale dissout rapidement l'étain, et produit du bichlorure d'étain, ou de l'acide métastannique, si l'acide azotique est en excès relativement à l'acide chlorhydrique.

Les alcalis hydratés agissent sur l'étain en dégageant de l'hydrogène, et en produisant des métastannates solubles.

Les corps comburants, comme le nitre, attaquent aussi l'étain sous l'influence de la chaleur, et le font passer à l'état d'acide métastannique.

L'étain s'unit directement au soufre, au phosphore, à l'arsenic, au chlore et à un grand nombre de métaux.

L'étain du commerce contient ordinairement une petite quantité de plomb, de fer, de cuivre et d'arsenic. L'étain le plus estimé est celui de Malaca. Les marchands d'étain jugent de la pureté de ce métal en le fondant à une douce chaleur, et en examinant l'aspect de sa surface au moment où il se solidifie : l'étain le plus pur est le plus blanc, le plus brillant, et celui qui présente le moins d'indices de cristallisation à sa surface. Lorsque l'étain se recouvre de ramifications cristallines, après le refroidissement ou par l'action des acides, lorsque surtout il présente une surface d'un blanc mat, on peut être à peu près assuré qu'il est allié à des métaux étrangers.

Pour reconnaître le degré d'impureté de l'étain, on le soumet aux épreuves suivantes.

On le divise en grenailles ou en lames dont on prend 50 gr. qu'on traite dans un matras par 4 ou 500 gr. d'acide chlorhydrique ; on ajoute de temps en temps à cet acide quelques gouttes d'acide azotique faible, qui accélèrent beaucoup la dissolution de l'étain. Si ce métal est arsénifère, il laisse un résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique, qui consiste en arsenic presque pur ; ce résidu répand une odeur fortement alliée lorsqu'on le projette sur un charbon rouge.

On peut reconnaître si l'étain contient du plomb, du fer et du cuivre, en le faisant bouillir avec de l'acide azotique qui dissout ces trois derniers métaux et transforme l'étain en acide métastannique insoluble. La dissolution, évaporée et reprise par l'eau, forme un précipité blanc avec l'acide sulfurique, quand elle renferme du plomb. Après avoir éliminé par le filtre le sulfate de plomb, on divise la liqueur en deux parties. L'une, traitée par le cyanoferrure de potassium, se colore en bleu, quand elle contient du fer ; une lame de fer plongée dans l'autre partie se recouvre d'une couche métallique rouge quand elle contient du cuivre.

L'étain peut être obtenu à l'état de pureté par le procédé suivant. On fait une dissolution chlorhydrique concentrée d'étain du commerce, on la laisse refroidir, et on la recouvre d'une couche d'eau en l'agitant le moins possible. On plonge une lame d'étain jusque dans la partie inférieure du vase, et au bout de quelques heures cette lame se recouvre de beaux cristaux d'étain de la plus grande netteté. Le faible

courant électrique produit par l'immersion de l'étain, dans les deux couches de chlorure et d'eau, suffit pour déterminer la précipitation de l'étain métallique.

On pensait, à une certaine époque, que l'étain du commerce contenait assez d'arsenic pour être d'un usage dangereux dans la confection des vases culinaires; en 1781, Bayen et Charlard démontrèrent que les étains de Malaca et de Banca ne renferment pas de proportions appréciables d'arsenic, et que les autres espèces d'étain en contiennent au plus $\frac{1}{600}$, quantité tout à fait insuffisante pour donner à l'étain des propriétés véneuses.

OXIDES D'ÉTAIN.

Les différents oxides d'étain présentent la composition suivante :

Protoxide d'étain	SnO ;
Acide métastannique	Sn ⁵ O ¹⁰ , 10HO ;
Acide stannique	SnO ² , 11O ;
Stannate de protoxide d'étain. . . .	Sn ² O ³ = SnO, SnO ² ;
Métastannate de protoxide d'étain. .	Sn ⁶ O ¹¹ = SnO, Sn ⁵ O ¹⁰ .

HYDRATE DE PROTOXIDE D'ÉTAIN. SnO, HO

L'hydrate de protoxide d'étain se prépare en traitant du protochlorure d'étain par l'ammoniaque, ou mieux par du carbonate de potasse ou de soude; il se dégage de l'acide carbonique, et le protoxide d'étain hydraté se précipite.

Ce corps est blanc, insoluble dans l'eau; quand on le chauffe à l'abri de l'air, il perd son eau et se transforme en protoxide anhydre.

L'hydrate de protoxide d'étain peut jouer le rôle d'acide; il se dissout très facilement dans la potasse et la soude et forme des *stannites*, mais il perd sa solubilité dans les alcalis en devenant anhydre; aussi lorsqu'on évapore même dans le vide une dissolution d'hydrate d'oxide d'étain dans la potasse, l'alcali en excès déshydrate l'oxide d'étain à un certain point de la concentration, et détermine la précipitation du protoxide d'étain anhydre qui se dépose souvent en cristaux assez volumineux.

Si l'on évapore rapidement une dissolution de protoxide d'étain dans la potasse concentrée et en excès, il se forme un stannate alcalin et un dépôt d'étain métallique: $2\text{KO}, \text{SnO} = \text{Sn} + \text{KO}, \text{SnO}^2 + \text{KO}$.

OXIDE D'ÉTAIN ANHYDRE. SnO.

Cet oxide est insoluble dans l'eau et dans les dissolutions alcalines étendues; il se dissout facilement dans les acides; chauffé au contact de l'air, il s'enflamme comme de l'amadou, et se transforme en acide stannique.

Selon son mode de préparation, il se présente avec des propriétés physiques différentes; il peut être brun, noir et rouge: ces deux dernières modifications du protoxide d'étain ont été trouvées récemment (Fremy).

On obtient l'oxide d'étain anhydre et cristallisé en lames de couleur olive, en faisant bouillir de l'hydrate de protoxide d'étain avec un excès d'ammoniaque.

La dissolution d'hydrate de protoxide d'étain dans la potasse donne, lorsqu'on l'évapore dans le vide, des cristaux durs et brillants de protoxide d'étain qui sont noirs.

L'hydrate de protoxide d'étain se déshydrate encore lorsqu'on le fait bouillir avec une eau légèrement alcaline, et qui est employée en quantité insuffisante pour le dissoudre; il se transforme en cristaux noirs de protoxide d'étain anhydre. L'oxide d'étain noir et cristallisé obtenu par les deux méthodes précédentes, éprouve, quand on le chauffe, une espèce de décrépitation; chaque cristal se transforme en une infinité de petites lames douces au toucher, qui ont une couleur olive, et ressemblent à l'oxide préparé avec l'ammoniaque.

On peut préparer un oxide d'étain anhydre d'une couleur d'un très beau rouge de minium, en précipitant le protochlorure d'étain par l'ammoniaque, en faisant bouillir l'oxide pendant quelques minutes avec un excès d'ammoniaque, et en desséchant ensuite le précipité à une température modérée en présence du sel ammoniac qui a pris naissance. On voit l'hydrate blanc se transformer en un corps d'un très beau rouge. Cet oxide perd sa couleur rouge quand on le frotte avec un corps dur, et se transforme en oxide de couleur olive, qui représente l'état le plus stable du protoxide d'étain.

D'après M. Roth, l'hydrate de protoxide d'étain dissous dans un léger excès d'acide acétique, d'une densité de 1,06, s'en sépare peu à peu vers 56°, en petits grains cristallins pesants et compactes d'une couleur rouge foncée.

ACIDE MÉTASTANNIQUE (1).

On a donné le nom d'acide métastannique à l'acide qui prend naissance dans l'action de l'acide azotique sur l'étain.

Cet acide, desséché dans de l'air sec, a pour composition: $\text{Sn}^{\text{V}}\text{O}^{10}.10\text{HO}$; exposé pendant quelque temps à une température de 100°, il perd 5 équivalents d'eau, et devient alors $\text{Sn}^{\text{V}}\text{O}^{10}.5\text{HO}$.

Il est blanc, cristallin, insoluble dans l'eau, et dans les acides azotique et sulfurique étendus; l'acide sulfurique monohydraté le dissout en proportion considérable; cette combinaison n'est détruite ni par l'eau ni par l'alcool. L'acide métastannique peut également s'unir à un certain nombre d'acides organiques.

(1) Fremy, *Recherches sur les acides métastannique et stannique.*

L'acide métastannique préparé par l'acide azotique est complètement insoluble dans l'ammoniaque; mais si on le dissout dans la potasse et qu'on le précipite par un acide, il devient gélatineux et soluble dans l'ammoniaque; dans cet état, il contient plus d'eau que lorsqu'il est cristallin; par la plus légère dessiccation, ou même par une ébullition de quelques minutes, il se déshydrate et revient à la modification insoluble dans l'ammoniaque.

Cet acide paraît former avec l'eau plusieurs hydrates qui jouissent de propriétés différentes; ces hydrates perdent complètement leur eau lorsqu'on les chauffe, même au-dessous du rouge.

MÉTASTANNATES.

On a admis pendant longtemps que l'acide métastannique avait pour formule : SnO_2 ; mais il est prouvé aujourd'hui que cette formule ne représente pas l'équivalent de l'acide métastannique, et que la quantité d'acide métastannique qui sature un équivalent de base est Sn^5O^{10} . Cet acide présente en outre la particularité remarquable de ne se combiner aux bases qu'à l'état d'hydrate, et de former des sels qui contiennent toujours une certaine quantité d'eau qu'ils ne perdent qu'en se décomposant. Les métastannates ont pour formule générale : $\text{MO}, \text{Sn}^5\text{O}^{10}, 4\text{HO}$.

MÉTASTANNATE DE POTASSE. $\text{KO}, \text{Sn}^5\text{O}^{10}, 4\text{HO}$.

Ce sel est gommeux; soluble dans l'eau et incristallisable, il devient insoluble dans une liqueur qui contient de la potasse en excès; sa réaction est fortement alcaline. Lorsqu'on le chauffe au rouge, il perd son eau, se décompose, et l'acide se sépare de la base : la masse calcinée, reprise par l'eau, cède à ce liquide tout l'alcali contenu dans le sel, et laisse un résidu d'acide métastannique insoluble.

Le métastannate de potasse se prépare en dissolvant à froid de l'acide métastannique dans de la potasse; pour obtenir le sel à l'état solide, on ajoute dans la liqueur des fragments de potasse qui en déterminent la précipitation; on le dessèche d'abord sur de la porcelaine déglourdie, et ensuite à l'étuve.

MÉTASTANNATE DE SOUDE. $\text{NaO}, \text{Sn}^5\text{O}^{10}, 4\text{HO}$.

Ce sel correspond au sel de potasse. Il est blanc, cristallin; sa réaction est alcaline; il se dissout lentement dans l'eau; un excès de soude ajouté dans la dissolution le rend insoluble. La plus légère chaleur le déshydrate et le décompose en déterminant la séparation complète de l'acide et de la base; quand on le jette dans de l'eau bouillante, il se décompose également, l'acide métastannique se précipite et l'on ne trouve en dissolution que de la soude pure.

On prépare le métastannate de soude, comme le sel de potasse, en traitant à froid l'acide métastannique par un excès de soude.

Les métastannates de potasse et de soude, chauffés au creuset d'argent avec un excès d'alcali, se transforment en stannates.

Les autres métastannates sont insolubles dans l'eau, et se préparent par double décomposition.

MÉTASTANNATE DE PROTOXIDE D'ÉTAIN. $\text{SnO}, \text{Sn}^5\text{O}^{10}, 4\text{HO}$.

Ce corps est jaune et insoluble dans l'eau; chauffé au contact de l'air, il se transforme en acide stannique anhydre.

On l'obtient en mettant en contact de l'acide métastannique et du protochlorure d'étain; la liqueur devient fortement acide; il se forme de l'acide chlorhydrique et du protoxide d'étain qui se combine à l'acide métastannique pour produire un véritable sel, dont l'acide métastannique et le protoxide d'étain forment les deux éléments (Fremy).

ACIDE STANNIQUE. SnO^2, HO .

L'acide stannique s'obtient en décomposant par l'eau le perchlorure d'étain ou en précipitant un stannate soluble par un acide.

Cet acide est blanc, gélatineux, insoluble dans l'eau; il se dissout dans les acides azotique et sulfurique étendus, tandis que l'acide métastannique est insoluble dans ces acides; il a pour composition SnO^2, HO , lorsqu'il est desséché dans le vide; si on le soumet à une légère chaleur, il se transforme en acide métastannique.

Chauffé à une température rouge, il se déshydrate complètement, devient jaune, et prend une grande dureté; l'acide stannique anhydre n'est pas décomposé par la chaleur.

STANNATES.

Ces sels sont représentés par la formule générale : MO, SnO^2 . Les stannates alcalins cristallisent facilement. Ils peuvent être obtenus anhydres. On les prépare en dissolvant de l'acide stannique dans les alcalis, ou bien en calcinant l'acide métastannique ou les métastannates avec un excès de base.

Il existe des caractères distinctifs bien tranchés entre l'acide stannique et l'acide métastannique, et les sels formés par ces deux acides.

L'acide métastannique est insoluble dans les acides; l'acide stannique s'y dissout très sensiblement.

Les métastannates sont en général incristallisables, tandis que les stannates cristallisent avec facilité.

Les métastannates se décomposent quand on les déshydrate, tandis

que les stannates peuvent exister à l'état anhydre ; l'équivalent de l'acide métastannique anhydre est Sn^5O^{10} , et celui de l'acide stannique est : SnO^2 .

C'est donc à tort que jusqu'à présent on avait considéré les acides métastannique et stannique comme ayant le même équivalent, et que l'on avait confondu les combinaisons que ces deux acides peuvent former avec les bases.

STANNATE DE POTASSE. $\text{KO}, \text{SnO}^2, 4\text{HO}$.

Ce sel est blanc, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool ; il cristallise en prismes rhomboédriques obliques, transparents, d'un volume quelquefois très considérable, qui n'attirent que lentement l'humidité de l'air.

La saveur du stannate de potasse est caustique, et sa réaction est très alcaline. L'eau paraît le décomposer à la longue en potasse et en métastannate de potasse ; il est précipité de sa dissolution par presque tous les sels solubles, et même par les sels de potasse, de soude et d'ammoniaque.

Lorsqu'on le chauffe, il se déshydrate complètement, mais ne se décompose pas comme le métastannate de potasse. Il se transforme en une masse blanche qui se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur.

On obtient le stannate de potasse en dissolvant l'acide stannique dans la potasse, ou bien en calcinant l'acide métastannique ou le métastannate de potasse avec un excès d'alcali dans un creuset d'argent. On reconnaît que le métastannate s'est transformé en stannate, lorsque le sel dissous dans l'eau et décomposé par l'acide azotique donne un précipité qui se redissout dans un excès d'acide. On reprend alors la masse par une petite quantité d'eau, et on l'évapore sous le vide ; elle donne au bout de quelques jours de beaux cristaux de stannate de potasse.

STANNATE DE SOUDE. $\text{NaO}, \text{SnO}^2, 4\text{HO}$.

Ce sel présente une grande analogie avec le stannate de potasse, et s'obtient de la même manière.

Il est blanc, plus soluble dans l'eau froide que dans l'eau bouillante ; aussi une dissolution de ce sel se trouble-t-elle quand on la fait bouillir. Le stannate de soude cristallise en tables hexagonales ; il est insoluble dans l'alcool ; sa réaction est fortement alcaline.

Les autres stannates sont insolubles, et s'obtiennent par double décomposition.

On doit à M. Fuchs la découverte d'un stannate de protoxide d'étain, qui a pour formule : $\text{Sn}^2\text{O}^3 = \text{SnO}^2, \text{SnO}$. Ce corps est insoluble et d'un

blanc jaunâtre; on l'obtient en mêlant de l'hydrate de sesqui-oxide de fer avec du protochlorure d'étain : $Fe^2O_3 + 2SnCl = Sn^2O_3 + 2FeCl$.

L'acide stannique entre dans la composition d'une couleur rose qui, sous le nom de *pink-color*, sert en Angleterre à imprimer la faïence sous-couverte, et donne par la cuisson une couleur rouge de sang d'un fort bel effet.

Après avoir analysé cette substance colorante, et constaté qu'elle était principalement formée d'acide stannique, de sesqui-oxide de chrome, de chaux et de potasse, M. Malaguti a indiqué un moyen de la fabriquer économiquement.

On mêle ensemble 100 p. d'acide stannique, 34 p. de craie et 3 à 4 p. de chromate de potasse cristallisé, qu'on peut remplacer par 1 p. à 1 p. 1/4 de sesqui-oxide de chrome.

On ajoute au mélange 5 p. de silice et 1 p. d'alumine, et on l'expose pendant plusieurs heures à une chaleur rouge. La masse refroidie présente une couleur rouge sale; elle devient d'un beau rose, en la lavant avec de l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique et constitue le *pink-color*.

En calcinant à 150° pyrométriques un mélange intime de 100 p. d'acide stannique et de 2 p. de sesqui-oxide de chrome, M. Malaguti a obtenu une *laque minérale* d'une belle couleur lilas, qui peut être employée non seulement à la coloration des papiers peints et de la faïence sous-couverte, mais aussi dans la peinture à l'huile. Cette matière doit être préférée aux laques végétales; elle résiste au contact prolongé des sulfures alcalins, à l'action de l'humidité, de l'air, et de la lumière.

CARACTÈRES DES SELS D'ÉTAIN AU MINIMUM.

Ces sels rougissent toujours la teinture de tournesol. Ils sont incolores, d'une saveur styptique très persistante.

Ils exhalent une odeur désagréable de poisson, quand on les met en contact avec la peau.

Une petite quantité d'eau les dissout en général; mais si sa proportion est considérable, elle les décompose en sels acides solubles et en sous-sels blancs qui se précipitent: la présence d'un excès d'acide empêche cette décomposition.

Les sels de protoxide d'étain forment, avec les différents réactifs, les précipités suivants:

Potasse. — Précipité blanc d'hydrate de protoxide d'étain, soluble dans un excès d'alcali. Cette liqueur, soumise à une évaporation lente dans le vide, abandonne des cristaux de protoxide d'étain anhydre; elle se décompose par l'ébullition en étain métallique qui se précipite, et en stannate de potasse qui reste en dissolution.

Ammoniaque. — Précipité blanc d'hydrate de protoxide d'étain, insoluble dans un excès de précipitant. Par une ébullition prolongée, cet hydrate se transforme en protoxide d'étain cristallisé, de couleur olive.

Carbonate de potasse. — Dégagement d'acide carbonique et précipité blanc de protoxide d'étain hydraté, insoluble dans un excès de réactif.

Acide oxalique. — Précipité blanc d'oxalate d'étain.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc gélatineux.

Cyanoferride de potassium. — Précipité blanc.

Tannin. — Précipité brun-jaunâtre.

Sulphydrate d'ammoniaque. Sulfure de potassium. — Précipité blanc, soluble dans un grand excès de réactif.

Acide sulphydrique. — Précipité brun.

Iodure de potassium. — Précipité blanc, devenant jaune et souvent rouge.

Chlorure d'or. — Lorsque la dissolution est très étendue, on obtient une coloration pourpre. Quand elle est plus concentrée, il se produit un précipité brun (pourpre de Cassius).

Perchlorure de mercure. — Réduction du sel de mercure et formation d'un précipité gris de mercure métallique très divisé.

Le zinc plongé dans les sels d'étain détermine la précipitation de l'étain à l'état métallique qui se dépose sous la forme de paillettes d'un gris blanc.

La présence des matières organiques empêche souvent les sels d'étain d'être précipités par les alcalis.

CARACTÈRES DES SELS D'ÉTAIN AU MAXIMUM.

Ces caractères se rapportent tous au bichlorure d'étain qui est le seul sel d'étain au maximum que l'on connaisse.

Potasse. — Précipité blanc gélatineux, soluble dans un excès de réactif.

Ammoniaque. — Précipité blanc, soluble dans un excès de réactif.

Carbonate de potasse. — Précipité blanc accompagné d'un dégagement d'acide carbonique.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc gélatineux qui n'apparaît qu'au bout d'un certain temps.

Cyanoferride de potassium. — Pas de précipité.

Tannin. — Précipité blanc gélatineux n'apparaissant que lentement.

Sulphydrate d'ammoniaque. — Précipité jaune, soluble dans un excès de réactif.

Acide sulphydrique. — Précipité jaune qui n'apparaît qu'au bout d'un certain temps.

Chlorure d'or. — Pas de précipité.

Zinc. — Précipité d'étain.

Le chlorure d'or et le sulfhydrate d'ammoniaque sont les deux réactifs que l'on emploie de préférence pour reconnaître l'état d'oxydation de l'étain.

Dosage de l'étain.

L'étain se dose presque toujours à l'état d'acide stannique. On fait bouillir avec un excès d'acide azotique concentré les alliages ou les dissolutions qui contiennent l'étain ; on évapore le mélange ; le résidu est lavé, puis calciné au rouge sombre dans un creuset de platine. Lorsque l'étain est allié à de l'antimoine, il faut recourir à un autre mode d'analyse (voy. Antimoine).

On peut également précipiter l'étain de ses dissolutions au moyen de l'acide sulfhydrique ; on grille alors le sulfure dans un creuset de platine pour le transformer en acide stannique, et on y jette de temps en temps un peu de carbonate d'ammoniaque, afin d'enlever plus facilement les dernières traces d'acide sulfurique que l'acide stannique pourrait retenir.

PROTOCHLORURE D'ÉTAIN. SnCl .

On obtient le chlorure d'étain anhydre, en chauffant de l'étain dans un courant de gaz acide chlorhydrique, ou en distillant un mélange de parties égales de bichlorure de mercure et d'étain.

Pour préparer le protochlorure d'étain par voie humide, on dissout l'étain dans l'acide chlorhydrique bouillant ; il se dégage de l'hydrogène dont l'odeur est fétide : la liqueur est évaporée jusqu'à cristallisation. Pour hâter la dissolution de l'étain dans l'acide chlorhydrique, on y ajoute de temps en temps une petite quantité d'acide azotique.

Le chlorure d'étain anhydre est brillant, d'une cassure vitreuse : introduit dans un flacon de chlore, il s'y enflamme, en se transformant en bichlorure d'étain liquide. Il est volatil, et distille à une température d'un rouge blanc. Le chlorure d'étain hydraté peut cristalliser en octaèdres volumineux ; il se dépose quelquefois d'une dissolution acide en lames micacées et brillantes. On le trouve cristallisé dans le commerce en aiguilles transparentes.

Le protochlorure d'étain possède une saveur styptique ; il est très soluble dans l'eau, et s'y dissout en produisant un froid considérable : lorsqu'on étend d'eau sa dissolution, elle se décompose en chlorhydrate de chlorure d'étain qui reste en dissolution, et en une combinaison insoluble d'oxide d'étain et de chlorure non décomposé qui a pour formule : SnCl, SnO . Un excès d'acide empêche cette décomposition.

Le chlorure d'étain se dépose de ses dissolutions à l'état hydraté ; il a pour formule : $\text{SnCl}, 2\text{HO}$. Quand on le chauffe, il se déshydrate ; mais une partie se décompose et dégage de l'acide chlorhydrique. A une température rouge, une quantité considérable de protochlorure d'étain

passé à la distillation, et il ne reste dans le vase distillatoire qu'une trace d'acide stannique.

Le protochlorure d'étain a une grande tendance à absorber l'oxygène ou le chlore pour se transformer en acide stannique ou en bichlorure d'étain ; aussi l'emploie-t-on comme désoxidant ou déchlorurant. Il absorbe très rapidement l'oxygène quand il est humide, se transforme en bichlorure d'étain et en un composé insoluble de bichlorure et d'acide stannique. Lorsqu'on le traite par l'acide azotique, il produit des vapeurs rutilantes, et se change en acide métastannique.

Le protochlorure d'étain opère la réduction complète d'un grand nombre d'oxides, tels que les oxides d'antimoine, de zinc, de mercure et d'argent. Il réduit aussi les acides arsénieux et arsenique, et ramène au minimum d'oxidation les oxides de cuivre, de fer, de manganèse, les acides tungstique et molybdique, etc. Le protochlorure d'étain forme dans les dissolutions d'or un précipité brun (*pourpre de Cassius*). Il fait passer le bichlorure de mercure, d'abord à l'état de protochlorure, et ensuite à l'état métallique.

Le gaz ammoniac forme avec le protochlorure d'étain une combinaison qui a été signalée par M. Persoz.

Usages.

Le protochlorure d'étain, que l'on nomme souvent dans le commerce *sel d'étain*, sert à préparer le pourpre de Cassius.

Traité par l'acide azotique, il forme la *composition d'étain des teinturiers*. Il sert dans la fabrication des toiles peintes, soit comme *mordant*, soit comme désoxidant énergique. Aussi l'emploie-t-on pour produire des *enlevages* blancs sur des fonds colorés par le sesqui-oxide de fer. Il agit de la même manière sur les fonds *bistres* colorés par le peroxide de manganèse.

Le protochlorure d'étain entre aussi dans la préparation du bleu et du vert d'application, et dans l'avivage du rouge turc.

BICHLORURE D'ÉTAIN. SnCl_2 . LIQUEUR FUMANTE DE LIBAVIUS.

On prépare le bichlorure d'étain à l'état anhydre, 1° en chauffant un mélange de 4 parties de bichlorure de mercure et de 1 partie d'étain amalgamé ; 2° en soumettant à un courant de chlore sec l'étain légèrement chauffé.

Pour l'obtenir à l'état d'hydrate, on fait passer du chlore en excès dans une dissolution de protochlorure d'étain, ou bien l'on dissout l'étain dans une eau régale faite avec un grand excès d'acide chlorhydrique.

Le perchlorure d'étain anhydre est incolore, liquide ; il répand des fumées blanches en se combinant avec l'eau contenue dans l'air : cette propriété lui a fait donner le nom de *liqueur fumante de Libavius*.

Le bichlorure d'étain est plus dense que l'eau ; on peut le distiller sans lui faire éprouver de décomposition ; son point d'ébullition est 120°. Sa densité de vapeur, déterminée par M. Dumas, est de 9,2.

Il a une grande affinité pour l'eau, et se combine à ce liquide avec dégagement de chaleur, en formant un hydrate cristallisable qui a pour formule : $\text{SnCl}_2 \cdot 5\text{HO}$. Ces cristaux perdent 3 équivalents d'eau par la dessiccation dans le vide (M. Lewy).

La dissolution du perchlorure d'étain se décompose en partie par l'évaporation, dégage de l'acide chlorhydrique, et laisse un dépôt d'acide stannique.

L'alcool décompose le bichlorure d'étain en produisant du sous-chlorure d'étain et de l'éther.

Il existe probablement une combinaison d'acide chlorhydrique et d'acide métastannique. En effet, lorsqu'on dissout de l'acide métastannique dans de l'acide chlorhydrique, on obtient une liqueur qui, par l'addition d'un excès d'acide, laisse déposer un précipité blanc non cristallin, bien différent de l'hydrate du bichlorure d'étain.

Le bichlorure d'étain peut, d'après M. Dumas, absorber l'acide sulfhydrique : il se combine à l'hydrogène phosphoré, et forme une combinaison qui a pour formule, $(\text{SnCl}_2), \text{PhH}^3$. (M. H. Rose.)

Il se combine avec le chlorure de soufre et avec l'ammoniaque. D'après MM. Kuhlmann et Lewy, le bichlorure d'étain peut s'unir à un grand nombre de corps organiques, tels que les éthers, l'essence d'amandes amères, etc. ; ces composés seront examinés en traitant de la chimie organique.

La combinaison de bichlorure d'étain et d'éther sulfurique, découverte par M. Kuhlmann, et analysée par M. Lewy, a pour formule : $(\text{C}^2\text{H}^5\text{O})^2, \text{SnCl}_2$.

Usages.

Le bichlorure d'étain entre dans la composition d'étain ; on l'emploie pour préparer les toiles qui doivent recevoir les couleurs-vapeurs, et surtout pour faire des couleurs d'application. On le désigne dans le commerce sous le nom d'oxi-muriate d'étain.

Combinaisons du perchlorure d'étain avec les chlorures métalliques.

Le perchlorure d'étain se combine directement avec un grand nombre de chlorures métalliques, et forme des composés solubles dans l'eau, dont la plupart cristallisent avec une grande facilité. Ces combinaisons sont formées d'équivalents égaux de perchlorure d'étain et de chlorure métallique ; on peut, jusqu'à un certain point, les assimiler à des sels, dans lesquels le perchlorure d'étain (acide chlorostannique) remplirait le rôle d'acide. Le tableau suivant représente, d'après M. Lewy, la

composition de ces chlorures doubles dont les formes cristallines ont été déterminées par M. de La Provostaye :

$\text{SnCl}_2, \text{KCl}$	Cristallise en octaèdres réguliers ;
$\text{SnCl}_2, \text{AzH}_3, \text{HCl}$	— octaèdres réguliers, dont tous les angles sont modifiés par les faces du cube ;
$\text{SnCl}_2, \text{NaCl}, 5\text{H}_2\text{O}$	— petits prismes ;
$\text{SnCl}_2, \text{StCl}, 5\text{H}_2\text{O}$	— prismes allongés, cannelés, sans sommets déterminés ;
$\text{SnCl}_2, \text{BaCl}, 5\text{H}_2\text{O}$	— forme indéterminée ;
$\text{SnCl}_2, \text{CaCl}, 5\text{H}_2\text{O}$	— rhomboèdre ;
$\text{SnCl}_2, \text{MgCl}, 5\text{H}_2\text{O}$	— rhomboèdres de 125° .

IODURES D'ÉTAIN.

L'étain en poudre, chauffé avec le double de son poids d'iode, produit une petite quantité de bi-iodure d'étain qui se sublime, et du proto-iodure ; ce dernier composé est fixe à une température rouge ; il se dissout en petite quantité dans l'eau, d'où il se dépose par l'évaporation et le refroidissement en cristaux qui retiennent 2 équivalents d'eau.

Le proto-iodure d'étain se décompose à chaud, au contact de l'air, en bi-iodure qui se sublime vers 180° , et en un résidu d'acide stannique.

Ce corps se combine avec les iodures alcalins, comme l'a démontré P. Boullay, pour former des iodures doubles cristallisables.

On obtient le bi-iodure d'étain en dissolvant l'acide stannique dans l'acide iodhydrique.

SULFURES D'ÉTAIN.

Le soufre et l'étain se combinent dans les proportions suivantes :

Protosulfure — SnS — sesquisulfure Sn^2S_3 — bisulfure — SnS_2 .

Ces corps correspondent, comme on le voit, aux oxides d'étain.

PROTOSULFURE D'ÉTAIN. SnS .

Ce sulfure est noir et insoluble dans l'eau ; l'acide chlorhydrique concentré le dissout en dégageant de l'acide sulfhydrique pur.

Le protosulfure d'étain doit être considéré comme une sulfobase puissante ; en effet, il se combine avec un grand nombre de sulfures, et forme des composés dans lesquels il semble jouer le rôle de base : tels sont le sulfocarbonate d'étain (SnS, CS_2), le sulfarséniate d'étain (SnS, AsS_3), etc.

Ce sulfure s'obtient par voie humide, en précipitant un sel de protoxide d'étain par l'acide sulfhydrique ; pour le préparer par voie sèche, il faut faire chauffer de l'étain avec du soufre, pulvériser la masse et la chauffer avec une nouvelle quantité de soufre jusqu'à ce que le mélange soit entré en fusion.

SESQUISULFURE D'ÉTAIN. Sn^2S^3 .

Ce corps est sans importance ; il s'obtient en chauffant au rouge obscur du protosulfure d'étain avec un excès de soufre.

BISULFURE D'ÉTAIN. SnS^2 .

Ce sulfure peut être obtenu par voie sèche et par voie humide.

On le prépare par voie humide en traitant une dissolution de bichlorure d'étain par l'acide sulfhydrique.

Le bisulfure d'étain ainsi obtenu est d'un jaune sale, insoluble dans l'eau, soluble dans la potasse, et précipité de cette dissolution par les acides.

Le bisulfure d'étain obtenu par voie sèche a reçu le nom d'*Or mussif*.

Pour le préparer, on amalgame 12 p. d'étain avec 6 p. de mercure ; on broie l'amalgame avec 7 p. de fleur de soufre, et 6 p. de sel ammoniac. On introduit le mélange dans un matras de verre, et on le chauffe lentement au rouge sombre dans un bain de sable, jusqu'à ce qu'il ne dégage plus de vapeurs blanches. Il se forme du sulfure et du bichlorure de mercure qui se volatilisent, et l'on trouve au fond du ballon une couche cristalline d'or mussif.

Ce corps est d'un jaune d'or ; il cristallise en belles paillettes hexagonales, douces au toucher, inattaquables par tous les acides, excepté par l'eau régale.

Chauffé au rouge avec le double de son poids de nitre, il fait entendre une violente explosion, et forme alors du sulfate et du stannate de potasse.

Le bisulfure d'étain se comporte comme un sulfacide puissant, et se combine avec les sulfobases. Il se dissout dans l'hydrate de potasse ; dans ce cas, une partie du sulfure se décompose pour produire du stannate de potasse et du sulfure de potassium, l'autre se combine au sulfure de potassium formé dans la réaction. Lorsqu'on le fait bouillir avec une dissolution de carbonate de potasse, il chasse l'acide carbonique, et forme du sulfostannate de potasse (KS, SnS^2).

Le bisulfure d'étain se décompose par la chaleur, et donne un mélange de protosulfure et de sesquisulfure d'étain.

L'or mussif sert à bronzer le bois ; il est aussi employé pour frotter les coussins des machines électriques.

PHOSPHURES D'ÉTAIN.

Le phosphure d'étain obtenu en chauffant un mélange d'étain et de phosphore en excès contient, d'après Pelletier, 15 à 16 p. 100 de phos-

phore. Il est d'un blanc d'argent, moins fusible que l'étain, mou, malléable, et d'une texture lamelleuse.

Lorsqu'on fait arriver un excès d'hydrogène phosphoré sur du protochlorure d'étain anhydre, et qu'on arrose avec de l'eau le composé qui en résulte, il reste un résidu jaune, dont la composition, d'après M. H. Rose, est représentée par la formule : Sn^2Ph^3 .

ARSÉNIURES.

L'étain et l'arsenic se combinent pour ainsi dire en toutes proportions par la voie sèche. Ces composés sont gris, cassants, lamelleux, moins fusibles que l'étain, et facilement oxidés par le grillage qui en dégage de l'acide arsénieux. Traités par l'acide chlorhydrique, ils donnent des mélanges d'hydrogène et d'hydrogène arsénié qui se dégagent, et du chlorure d'étain qui se dissout; une certaine quantité d'arsenic se sépare à l'état de liberté.

Il suffit d'une très petite quantité d'arsenic pour durcir l'étain, altérer sa malléabilité, et lui communiquer la propriété de cristalliser facilement en larges lames.

AZOTATE DE PROTOXIDE D'ÉTAIN. SnO, AzO^5 .

Ce sel n'est pas connu à l'état solide : quand on concentre sa dissolution, il se décompose et se change en acide stannique. Il éprouve la même altération lorsqu'on le laisse au contact de l'air. On le prépare en dissolvant dans l'acide azotique étendu, l'hydrate de protoxide d'étain ou le protosulfure d'étain.

Quand on traite l'étain par de l'acide azotique d'une densité de 1,114, on obtient une dissolution d'un azotate double de protoxide d'étain et d'ammoniaque qui se décompose par la concentration, et donne, comme l'azotate, un dépôt d'acide stannique hydraté.

SULFATE DE PROTOXIDE D'ÉTAIN.

Berthollet a obtenu ce sel en chauffant l'acide sulfurique avec le protochlorure d'étain; mais, d'après M. Bouquet, le meilleur moyen de le préparer consiste à saturer à chaud l'acide sulfurique étendu par du protoxide d'étain hydraté et encore humide. Cet oxide se dissout rapidement, et laisse déposer par le refroidissement une grande quantité de cristaux lamelleux, incolores, d'un aspect nacré.

Le sulfate d'étain est très soluble dans l'eau froide; cette dissolution se décompose facilement et produit un sous-sel blanc et insoluble.

Le sulfate d'étain est anhydre, et a pour formule : SnO, SO^3 ; il se décompose par la chaleur, dégage de l'acide sulfureux, et laisse un résidu

d'acide stannique. Il forme des sels doubles assez stables avec le sulfate de potasse et le sulfate d'ammoniaque.

L'hyposulfate, le sulfite, le phosphate et le borate d'étain sont à peine connus et sans importance. L'étain, mis en contact avec l'acide sulfureux et l'eau, est attaqué sans qu'on observe aucun dégagement de gaz ; il se produit du sulfure, du sulfite et de l'hyposulfite de protoxide d'étain.

Le *phosphate*, le *phosphite*, l'*iodate* et le *borate* de protoxide d'étain sont insolubles.

MINERAIS D'ÉTAIN.

Les seules espèces minérales qui contiennent l'étain sont l'oxide et le sulfure ; encore le sulfure est-il très rare.

ACIDE STANNIQUE NATUREL.

Ce minéral se trouve en filons, en amas, et le plus souvent en veinules très disséminées dans les terrains anciens. Il est presque toujours accompagné de wolfram, de molybdène sulfuré et de pyrites arsenicales.

Les principaux gîtes exploitables sont aux Indes, au Chili, au Mexique, dans le Cornouailles, en Espagne, en Saxe et en Bohême.

L'acide stannique naturel est ordinairement d'un brun rouge pâle ; quelquefois brun, noir, gris jaune, vert ; le plus souvent opaque. Il est très dur, et d'une densité de 6,7.

Il cristallise en prismes droits carrés, isomorphes avec l'acide titanique.

L'acide stannique contient presque toujours de l'oxide de fer, de l'oxide de manganèse et quelquefois de l'oxide de tantale.

MÉTALLURGIE DE L'ÉTAIN.

L'extraction de l'étain est une des opérations métallurgiques qui exigent le moins de difficultés ; car on retire toujours ce métal de l'acide stannique, qui se réduit facilement sous l'influence du charbon, et donne de l'étain métallique.

Le minerai d'étain se trouve ordinairement dans les terrains anciens à l'état cristallin, dans les granites, les porphyres, les schistes, etc. Celui qui se rencontre dans les terrains d'alluvion donne le métal le plus estimé.

Le minerai cru est trié, bocardé et lavé sur des tables pour le séparer des gangues pierreuses qui l'accompagnent. Lorsqu'il s'agit de minerai provenant de filons ou de stockwerks, on le soumet ensuite à un grillage

soigné dans des fours à réverbère, surtout dans le but d'en séparer le fer, le soufre et l'arsenic.

Le grillage décompose les pyrites cuivreuses, ferrugineuses et arsenicales. Lorsque le minerai contient du cuivre, on le retire des schlichs grillés, par le lessivage; l'arsenic est recueilli à l'état d'acide arsénieux dans des chambres de condensation interposées entre le four de grillage et sa cheminée. On soumet à un nouveau lavage le schlich grillé, afin de séparer l'oxide de fer pulvérulent et le léger résidu du grillage des pyrites que le premier lavage n'avait pu enlever.

Par des lavages nombreux et soignés, on arrive à donner à un minerai très pauvre une grande richesse. Le minerai d'alluvion n'a jamais besoin de subir un grillage et un lavage subséquent. Le résidu des lavages est en grande partie formé d'acide stannique; il est alors soumis à la réduction.

La fusion des minerais d'étain s'opère par deux méthodes différentes, suivant la nature des minerais.

Les minerais des terrains d'alluvion qui donnent un métal très pur, se réduisent par le charbon de bois dans un fourneau à manche; ceux des mines sont traités par la houille dans des fours à réverbères.

FUSION DU MINERAI D'ÉTAIN AU FOURNEAU A MANCHE.

Les fourneaux à manche, dont on fait usage pour réduire le minerai d'étain, ont une certaine ressemblance avec les hauts-fourneaux qui servent à la préparation de la fonte (pl. 31, fig. 1, 2, 3); ils ont environ 5 mètres de hauteur. Le massif est bâti en briques; il forme un prisme à base carrée, un peu moins large que haut; le gueulard est sensiblement rond; il a 0^m,10 de diamètre. On jette alternativement dans le fourneau le minerai et le combustible. L'intérieur du fourneau est formé d'un cylindre en fonte vertical, revêtu d'argile, et présentant une ouverture pour le passage du vent; cette ouverture reçoit une tuyère dans laquelle se rendent les buses de deux soufflets; elle se trouve à une petite hauteur au-dessus de la sole du fourneau. Au niveau de la sole, le cylindre présente une échancrure au-dessous de laquelle se trouve le bassin de réception. Un second bassin plus grand que le premier est placé au niveau du sol; non loin de ce second bassin, s'en trouve un troisième qui sert au raffinage. Tous ces bassins sont en briques ou en fonte.

L'étain vient se rendre dans le premier bassin de réception, où on le laisse en repos pendant quelque temps. Il se partage ainsi en plusieurs zones; l'étain pur se trouve à la surface, tandis que l'étain allié se rassemble au fond du bassin. On décante les parties supérieures dans le bassin d'affinage préalablement chauffé, et l'on procède au raffinage.

Cette opération a pour but de réduire l'oxide que retient le métal, et de déterminer dans l'étain fondu une ébullition artificielle qui le débarrasse des scories ou des poussières qu'il contient. A cet effet, on introduit dans la masse métallique des charbons mouillés ou du bois vert.

Après cette opération qui dure environ trois heures, on laisse reposer le métal, et on le coule dans des moules.

Quelquefois on chauffe l'étain fondu à une température où il devient cassant; et en le laissant tomber sur le sol, on le divise en fragments qui présentent une apparence cristalline; l'étain ainsi préparé porte le nom d'*étain en larmes*. Il est d'autant plus pur que ses cristaux sont plus volumineux.

FUSION DU MINÉRAI D'ÉTAIN AU FOUR A RÉVERBÈRE.

Le minerai d'étain qui provient des mines est réduit en Angleterre par la houille dans des fours à réverbère qui peuvent contenir une charge de 600 à 800 kil. Ces fourneaux sont à une seule chauffe; la voûte est très surbaissée; dans son point le plus haut, elle ne s'élève qu'à 0^m,50 au-dessus de la sole (pl. 31, fig. 4 et 5).

Le fourneau présente trois portes, une pour la chauffe, une pour la chauffe, et une troisième pour brasser la masse et faire sortir les scories.

La sole est légèrement concave, et de son point le plus bas part un conduit qui, passant sous la porte latérale de la chauffe, amène l'étain dans un bassin de réception. Ce conduit est bouché pendant la fonte avec un tampon d'argile.

Le minerai est mélangé avec la houille: dans quelques localités, on ajoute de la chaux pour faciliter la fusion de la gangue.

Le point important de la conduite du feu est de réduire l'acide stannique avant la fusion des gangues; sinon, il se formerait un émail qui deviendrait d'une réduction très difficile.

On enlève de temps en temps les scories de la surface du bain, et l'on coule le métal dans le bassin de réception: les scories qui se rassemblent à sa surface sont mises de côté, et le métal est coulé en plaques ou en lingots.

On raffine l'étain brut dans des fourneaux qui ressemblent à ceux qui ont servi à la fusion; et on le sépare ensuite par liquation des substances étrangères qu'il contient, en ayant égard à la densité et à la fusibilité comparatives de l'étain et des corps étrangers avec lesquels il est mélangé.

Les couches métalliques qui fondent le plus facilement et qui sont les plus légères, donnent toujours le métal le plus pur.

ALLIAGE D'ÉTAIN ET DE FER. — FER-BLANC.

L'étain s'allie en toutes proportions avec le fer ; ces alliages sont cassants, et plus ou moins fusibles, selon la quantité de fer qu'ils contiennent ; lorsqu'on les soumet à l'action d'une douce chaleur, on peut séparer en partie, par liquation, l'étain du fer.

M. Lassaigue a analysé un alliage cristallisé qui était formé de 3 équivalents de fer et de 1 équivalent d'étain.

Le fer-blanc est une feuille de tôle recouverte d'un alliage de fer et d'étain. Les couches qui sont en contact avec le fer sont un alliage véritable de ce métal et d'étain ; la surface est de l'étain métallique.

Le fer-blanc est devenu un alliage très précieux pour les usages domestiques, car il présente la ténacité du fer, et peut, comme l'étain, se conserver à l'air humide sans s'oxyder.

Pour que l'étain adhère à la surface des feuilles de tôle, il est indispensable de les décaper, et de les débarrasser des couches d'oxyde de fer qui les recouvrent ordinairement. Dans ce but, on les plonge dans une eau acidulée par un mélange d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique, jusqu'à ce qu'elles soient devenues très brillantes, et qu'elles ne présentent plus de taches noires à leur surface. Les plaques de tôle sont ensuite passées dans l'eau pure, et frottées avec du chanvre et du sable. Après ces opérations préparatoires, on les plonge pendant une heure environ dans un bain de graisse qui les sèche, et on les passe au bain d'étain, qui est lui-même recouvert de graisse. Les plaques séjournent environ une heure et demie dans l'étain. Après cette immersion, on les laisse égoutter sur une grille en fer.

Les feuilles qui sortent de ce bain métallique contiennent toujours un excès d'étain, qu'on leur enlève au moyen d'une opération qui porte le nom de *lavage*.

Cette opération consiste à plonger rapidement la feuille de fer-blanc dans un bain d'étain très pur, qui fait fondre l'excès d'étain qui se trouve à la surface du fer-blanc ; on brosse la plaque, on la passe dans un nouveau bain d'étain pour effacer les marques de la brosse, et on la plonge dans un pot à graisse. Pour terminer la préparation des plaques de fer-blanc, il ne reste plus qu'à les nettoyer au moyen du son.

Le fer-blanc a l'aspect de l'étain ; il conserve longtemps son éclat, à moins qu'il ne présente à sa surface une fissure qui mette le fer à découvert ; il se forme alors des taches de rouille qui augmentent rapidement.

MOIRÉ.

Lorsqu'on plonge du fer-blanc dans une liqueur acide, les couches d'étain qui sont à la surface entrent en dissolution, et mettent à nu les

couches inférieures qui se montrent alors avec une apparence cristalline et chatoyante : c'est ainsi que se prépare le moiré.

On peut employer pour moirer l'étain les mélanges suivants :

- 1° 8 parties d'eau, 4 de sel marin, 2 d'acide azotique ;
- 2° 8 parties d'eau, 2 d'acide azotique, 3 d'acide chlorhydrique ;
- 3° 8 parties d'eau, 1 d'acide sulfurique, 2 d'acide chlorhydrique.

Le fer-blanc le plus convenable pour la fabrication du moiré est celui qui est préparé avec de l'étain très pur.

Le fer-blanc destiné au moiré métallique doit être recouvert d'une couche d'étain plus épaisse que celle que l'on met ordinairement sur le fer-blanc ; si la couche d'étain était trop mince, les cristaux de moiré seraient toujours assez petits.

Pour préparer le moiré, on chauffe légèrement la feuille de fer-blanc, et l'on y passe à l'aide d'une éponge une couche bien égale de liqueur acide : on voit apparaître immédiatement les cristaux métalliques ; on arrête l'action de l'acide en plongeant la feuille de fer-blanc dans l'eau ; si l'acide agissait trop longtemps, la tôle serait bientôt mise à nu, et donnerait des taches noires.

On peut modifier à volonté l'aspect du moiré, en changeant la cristallisation de l'étain. Dans l'état ordinaire, l'étain qui recouvre le fer-blanc est refroidi lentement, et ses cristaux sont volumineux. Mais si l'on fait chauffer le fer-blanc, de manière à faire fondre l'étain, qu'on saupoudre la feuille avec du sel ammoniac, afin de réduire l'oxide formé, et qu'on le plonge rapidement dans de l'eau froide, l'étain affecte la forme de petits cristaux radiés : si l'on traite ensuite une pareille plaque par de l'eau acidulée, on obtient un moiré qui présente l'aspect du granit.

Pour conserver le moiré, il faut le sécher rapidement et le recouvrir ensuite d'une couche de vernis. En employant des vernis diversement colorés, on obtient des moirés dont l'effet est souvent très agréable.

Usages de l'étain.

L'étain, étant un métal difficilement altérable, est employé à la fabrication d'un grand nombre de vases et d'ustensibles pour l'usage domestique. Il sert surtout à étamer le cuivre. Les feuilles minces d'étain qui servent à préserver un grand nombre de substances de l'action de l'air et de l'humidité, l'étamage des glaces, la fabrication du bronze, la soudure des plombiers, le fer-blanc, emploient une grande quantité d'étain. Les deux chlorures d'étain sont des mordants très utiles dans la teinture. L'étain sert aussi à préparer l'or mussif, le pourpre de Cassius, le pink-color, la laque minérale, etc., etc.

TITANE.

Ce métal a été découvert en 1791 par Gregor dans le *fer titané*, et signalé en 1794 par Klaproth dans le *rutile*.

Il se trouve quelquefois cristallisé en cubes dans les scories de quelques hauts-fourneaux; il est alors d'un rouge de cuivre très éclatant, et assez dur pour rayer le quartz. Le titane est cassant, et peut être réduit en poudre. Il est infusible. Sa densité est de 5,9. Il est insoluble dans les acides sulfurique, azotique, chlorhydrique, et même dans l'eau régale.

Ce métal est attaqué par un mélange de nitre et de potasse, et donne du titanate de potasse.

On peut obtenir le titane dans un grand état de division d'après une méthode indiquée par M. H. Rose, et qui consiste à soumettre à l'action de la chaleur une combinaison de chlorure de titane et d'ammoniaque. Le titane se présente alors en petites paillettes d'un rouge de cuivre, solubles dans l'eau régale, qui s'enflamment lorsqu'on les chauffe au contact de l'air et se changent en acide titanique.

Laugier a préparé le titane métallique en réduisant, au creuset brasqué, l'acide titanique par le charbon.

COMBINAISONS DU TITANE AVEC L'OXYGÈNE.

Le titane forme avec l'oxygène les trois combinaisons suivantes :

Protoxide de titane.	TiO.
Sesqui-oxide	Ti ² O ³ .
Acide titanique.	TiO ² .

PROTOXIDE DE TITANE. TiO.

Cet oxide est d'un noir luisant; il est infusible à la plus haute température; il se change par le grillage en acide titanique; il se dissout lentement dans les acides, et se combine avec les alcalis. Son hydrate est d'un beau bleu; il absorbe très rapidement l'oxygène, et se change en acide titanique. Il décompose l'eau, même à la température ordinaire.

On prépare le protoxide de titane en chauffant l'acide titanique avec du potassium ou en réduisant l'acide titanique par le charbon; mais alors il se forme toujours un mélange de titane métallique et d'oxide.

Le minéral que l'on nomme *anatase* paraît être du protoxide de titane; il cristallise en octaèdres à base carrée d'une densité de 3,85. Cependant quelques minéralogistes le considèrent comme de l'acide titanique.

L'oxide de titane présente au chalumeau des réactions caractéristiques.

Lorsqu'on le chauffe avec du borax ou du sel de phosphore, il donne un verre d'abord incolore et qui, dans la flamme intérieure, devient d'un beau violet améthiste.

SESQUI-OXIDE DE TITANE. Ti^2O^3 .

L'ammoniaque, la potasse et la soude produisent dans la dissolution des sels de sesqui-chlorure de titane, un précipité gélatineux, brun foncé, qui est de l'hydrate de sesqui-oxide de titane : $Ti^2O^3.HO$. Ce précipité absorbe l'oxygène de l'air, devient noir, puis bleu, et enfin tout à fait blanc ; il est alors changé en acide titanique.

L'acide titanique exposé, à une haute température, à l'action d'un courant d'hydrogène sec et bien privé d'air, laisse une poudre noire de sesqui-oxide de titane.

Lorsqu'on plonge une lame de zinc dans le bichlorure de titane, la liqueur se colore d'abord en bleu foncé, puis en pourpre et laisse bientôt déposer une poudre violette, qui paraît être du sesqui-oxide de titane. Ce composé se transforme facilement à l'air en acide titanique.

Le sesqui-oxide de titane s'unit aux acides, et forme des sels qui ont été jusqu'à présent peu étudiés.

ACIDE TITANIQUE. TiO^2 .

Il résulte des recherches de M. H. Rose, que l'acide titanique doit être considéré comme un véritable acide, et qu'il ne fonctionne dans aucun cas comme une base salifiable.

Cet acide prend une teinte jaune quand on le chauffe, et redevient blanc par le refroidissement ; il est infusible, fixe, indécomposable par la chaleur, insoluble dans l'eau ; il rougit la teinture de tournesol. Sa densité est de 3,791.

L'acide titanique est ramené à l'état de protoxide par le potassium. Le charbon le réduit complètement ; l'hydrogène et l'acide sulfhydrique ne l'altèrent pas.

L'hydrate d'acide titanique que l'on obtient en décomposant un titanate par un acide énergique, est blanc et gélatineux comme l'alumine ; il reste longtemps en suspension dans l'eau, et passe à travers les filtres, à moins que la dissolution ne contienne du sel ammoniac ; il se dissout dans quelques acides, et perd cette solubilité lorsqu'il a été calciné ou seulement desséché : toutefois l'acide sulfurique concentré et bouillant dissout facilement l'acide titanique qui a été chauffé, même au rouge.

L'acide titanique présente une certaine analogie avec l'acide stannique ; ces deux acides se trouvent, dans la nature, cristallisés sous les mêmes formes.

Le *rutile* peut être considéré comme de l'acide titanique presque pur ;

plusieurs méthodes ont été indiquées pour extraire cet acide; nous ferons connaître seulement celle que l'on doit à M. Berthier, et qui nous paraît devoir être préférée à toutes les autres.

Pour rendre le rutile attaquable par les acides, on le pulvérise et on le fait fondre avec 2 p. de potasse au creuset d'argent ou au creuset brasqué avec 2 p. de carbonate de potasse; on peut également chauffer le rutile avec son poids de chlorure de barium, dans un creuset brasqué, à la température d'un essai de fer.

Lorsqu'on a employé le chlorure de barium, qui a l'avantage de ne pas introduire dans la liqueur un alcali dont on se débarrasse difficilement, on reprend la masse par l'eau qui enlève l'excès de chlorure de barium, et l'on traite le résidu par l'acide sulfurique; cet acide dissout l'acide titanique; on fait alors passer dans la liqueur un courant d'acide sulfhydrique pour précipiter l'étain, et l'on ajoute à la dissolution filtrée, de l'ammoniaque qui forme un dépôt d'acide titanique coloré par le sulfure de fer. La liqueur est alors abandonnée au repos; on la décante, puis on la remplace par une dissolution d'acide sulfureux qui dissout le sulfure de fer en le faisant passer à l'état d'hyposulfite, et laisse l'acide titanique parfaitement blanc.

TITANATES.

Les titanates neutres sont incolores ou légèrement jaunâtres, insolubles et décomposés par l'eau bouillante en titanates acides et en sous-titanates.

Ils se dissolvent dans l'acide chlorhydrique; l'ammoniaque en sépare un sel acide qui se décompose par la chaleur en laissant un résidu d'acide titanique. Les acides sulfurique, phosphorique et arsénique, produisent dans les titanates des précipités blancs qui sont formés par une combinaison de ces acides avec l'acide titanique, et qui se dissolvent dans un excès d'acide. Le cyanoferrure de potassium et l'infusion de noix de galle précipitent les titanates en rouge brun. L'étain et le zinc colorent en violet ou en bleu les dissolutions acides des titanates, et y forment ensuite un précipité bleu d'hydrate de protoxide de titane.

L'acide titanique retiré d'un titanate, puis mêlé au charbon, et soumis ensuite, à une température rouge, à l'action du chlore, donne du perchlorure de titane facile à distinguer des autres chlorures volatils, à cause de la propriété qu'il présente d'absorber le gaz ammoniac, et de produire un composé qui se détruit par la chaleur en laissant un résidu de titane métallique en paillettes cohérentes d'une couleur rouge cuivreuse.

Les titanates traités au chalumeau par le phosphate d'ammoniaque et de soude, dans la flamme de réduction, donnent un verre d'une belle teinte pourpre tirant sur le bleu qui se fonce en se refroidissant, et peut même devenir noire si l'on emploie trop de titanate. Cette pro-

priété distingue nettement l'acide titanique de l'acide tantalique qui ne colore pas les flux au feu de réduction.

TITANATES DE FER.

La nature présente plusieurs combinaisons d'acide titanique et d'oxide de fer.

On trouve en Cornouailles un minerai nommé *minakanite*, qui est d'un noir de jais éclatant, et qui contient 45 p. 100 d'acide titanique, et 51 d'oxide de fer.

L'*isérine* paraît être un titanate neutre de fer.

On donne le nom de *fer titané* à des mélanges des minéraux précédents avec le fer oxidulé.

SELS DE PROTOXIDE DE TITANE.

Le protoxide de titane est une base très faible; toutes ses combinaisons solubles ont une réaction fortement acide, et sont colorées en rouge; les sous-sels de protoxide de titane sont noirs ou bleus, et insolubles

Les carbonates alcalins produisent un précipité bleu dans les dissolutions de titane. Ce précipité prend une couleur canelle à l'air, et passe au vert par un contact prolongé avec l'air et l'eau.

Le sulfate acide de protoxide est rouge et le sulfate basique bleu; ce dernier sel absorbe facilement l'oxigène de l'air, et devient incolore en se changeant en une combinaison d'acide sulfurique et d'acide titanique.

PERCHLORURE DE TITANE. $TiCl^2$.

Ce corps est liquide comme le bichlorure d'étain, incolore, transparent, et très dense; il répand des vapeurs à l'air, et bout à 135°. Sa densité de vapeur, déterminée par M. Dumas, est de 6,836.

Le perchlorure de titane est décomposé par l'eau, donne de l'acide chlorhydrique et de l'acide titanique.

On le prépare en faisant arriver du chlore gazeux sur un mélange d'acide titanique et de charbon.

SESQUICHLORURE DE TITANE. Ti^2Cl^3 .

M. Ebelmen a découvert ce composé, en faisant passer à travers un tube chauffé au rouge, de l'hydrogène saturé de vapeurs de bichlorure de titane: il se produit de l'acide chlorhydrique et un sesqui-chlorure peu volatil qui se condense dans les parties froides du tube en écailles d'un violet foncé, déliquescentes, et produisant une liqueur d'un rouge violacé.

Le sesqui-chlorure de titane est surtout remarquable par sa grande affinité pour l'oxigène et pour le chlore. Il réduit les dissolutions d'or,

d'argent et de mercure, et ramène au minimum les sels de bi-oxide de cuivre et de sesqui-oxide de fer. Le sesquichlorure de titane, chauffé au contact de l'air, se transforme en acide titanique et en perchlorure de titane : $TiCl^2$.

BISULFURE DE TITANE. TiS^2 .

M. H. Rose a découvert le bisulfure de titane, en faisant passer des vapeurs de sulfure de carbone sur de l'acide titanique porté au rouge blanc dans un tube de porcelaine. On l'obtient sous forme d'écaillés brillantes qui ont la couleur et l'aspect de l'or mussif, en chauffant au rouge, dans un tube de verre, de l'acide sulfhydrique sec et saturé de vapeurs de perchlorure de titane (M. Ebelmen).

Le bisulfure de titane se ternit au contact de l'air humide, en exhalant l'odeur de l'hydrogène sulfuré; le grillage le convertit facilement en acide sulfureux et en acide titanique; l'acide chlorhydrique concentré en dégage de l'acide sulfhydrique; l'eau régale l'attaque en produisant de l'acide sulfurique et de l'acide titanique.

Les sulfures correspondant au protoxide et sesqui-oxide de titane ne sont pas connus.

MINÉRAIS DE TITANE.

Les principaux minerais de titane sont : le fer titané, le rutile, l'anatase, le *sphène* ou la *titanite*, substance cristallisée qui se compose de titanate de chaux uni au silicate de chaux.

La *polymignite* qu'on trouve en cristaux noirs, est du titanate de zircon et d'yttria, contenant plusieurs autres bases.

Le titane rutile de Gourdon et de Villeneuve (Haute-Saône) contient, selon M. Virlet, 98 p. 100 d'acide titanique, et 2 p. 100 d'oxide de fer.

La *chrictonite* de la vallée du Bourg-d'Oysans, en Dauphiné, contient, selon M. Marignac, 47 de protoxide de fer et 53 d'acide titanique; sa formule est (FeO, TiO^2) . Le fer titané de Washington a pour formule $(FeO)^3, (Fe^2O^3)^4, TiO^2$, et se rapproche beaucoup, par sa composition, du fer titané d'Arendal, analysé par M. Mosander.

Les fers titanés et les oxides de fer présentent plusieurs exemples remarquables d'isomorphisme. M. Mosander a cherché, le premier, à expliquer ce fait, en supposant que les fers titanés sont formés par le mélange de 2 corps isomorphes, c'est-à-dire de sesqui-oxide de fer, Fe^2O^3 , et de titanate de protoxide de fer : $FeO, TiO^2 = M^2O^3$.

Selon M. H. Rose, l'isomorphisme de ces composés s'expliquerait mieux en considérant les fers titanés comme un mélange de deux oxides isomorphes, le sesqui-oxide de fer (Fe^2O^3), et le sesqui-oxide de titane : Ti^2O^3 .

Lorsqu'on cherche à séparer le sesqui-oxide de titane des fers titanés, ce corps passe à l'état d'acide titanique, en ramenant au minimum une certaine quantité de sesqui-oxide de fer.

PLOMB.

Le plomb est d'un gris bleuâtre, ordinairement terne, quand il a subi l'action de l'air, mais assez éclatant lorsque sa section est récente. Il est très mou. On sait qu'on peut ployer facilement des lames de plomb d'une grande épaisseur, et que ce métal est même entamé par l'ongle : frotté sur le papier, il laisse des traces d'un gris métallique.

La densité du plomb pur est de 11,445 ; celle du plomb du commerce est de 11,352 seulement. La pesanteur spécifique de ce métal, au lieu d'augmenter, semble diminuer légèrement par l'écroutissage ; toutefois, lorsqu'on le comprime fortement dans une bague, sa densité devient un peu plus considérable.

Le plomb occupe le sixième rang parmi les métaux, par rapport à la malléabilité, et le huitième seulement pour la ductilité. On peut le réduire en feuilles minces : sa ténacité est très faible, un fil de plomb de 2 millimètres de section se rompt sous un poids de 9 kilogr.

Le plomb entre en fusion à 334° ; sous l'influence d'une température plus élevée, il se volatilise sensiblement, et répand des fumées très visibles. Il possède la propriété de dissoudre une certaine quantité d'oxide de plomb qui lui donne de la dureté. Cette solubilité de l'oxide de plomb dans le métal peut expliquer les modifications qu'éprouve le plomb dans quelques unes de ses propriétés physiques, lorsqu'il a été longtemps tenu en fusion au contact de l'air. Pour rendre au plomb sa mollesse, il faut l'agiter, pendant qu'il est fondu, avec un peu de charbon qui réduit l'oxide de plomb.

Le plomb refroidi lentement cristallise en pyramides à quatre faces, ou en octaèdres réguliers : exposé à l'air humide, il se recouvre d'une couche noire de sous-oxide qui préserve le reste du métal de l'oxidation.

Le plomb abandonné dans de l'eau distillée, au contact de l'air, s'oxide rapidement, et donne naissance à de l'hydrocarbonate de plomb blanc et cristallisé ; la présence d'un sel étranger, et surtout du sulfate de chaux, empêche cette oxidation : aussi le plomb ne s'oxide-t-il que superficiellement, quand on le plonge dans de l'eau ordinaire qui contient toujours des sels en dissolution.

L'acide sulfurique étendu et l'acide chlorhydrique n'attaquent le plomb que très difficilement ; l'acide sulfurique concentré le dissout à

chaud, et forme de l'acide sulfureux et du sulfate de plomb; le meilleur dissolvant du plomb est l'acide azotique.

Le plomb se combine à l'oxygène en trois proportions, et produit les oxides suivants :

Sous-oxide de plomb Pb^2O ;
 Protoxide de plomb PbO ;
 Oxide puce de plomb ou acide plombique PbO^2 .

Le protoxide de plomb et l'acide plombique peuvent se combiner entre eux en plusieurs proportions, et former des composés que l'on nomme *miniums*.

SOUS-OXIDE DE PLOMB. Pb^2O .

Cet oxide a été découvert par Dulong, qui l'a obtenu en chauffant modérément l'oxalate de plomb; son existence a été mise hors de doute par des expériences récentes de MM. Boussingault et Pelouze.

Le sous-oxide de plomb est le corps noir qui se produit à la surface du plomb exposé à l'air humide. On l'obtient à l'état de pureté en chauffant l'oxalate de plomb à 300° jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz.

On démontre que le sous-oxide de plomb ne peut être considéré comme un mélange de plomb et de protoxide de plomb, en le broyant avec du mercure qui ne forme pas d'amalgame, et en le traitant par une dissolution de sucre qui ne dissout pas de traces de protoxide de plomb.

Les acides ou les alcalis étendus le décomposent en plomb métallique et en protoxide de plomb qui entre en dissolution. Vers 400° , il se double de la même manière, en plomb et en protoxide.

Chauffé au contact de l'air, il brûle comme de l'amadou, et se transforme en protoxide de plomb.

PROTOXIDE DE PLOMB. PbO .

L'oxide de plomb préparé par voie sèche, et qui n'a pas éprouvé de fusion, porte le nom de *massicot*; lorsqu'il a été fondu, on le nomme *litharge*.

Propriétés.

Le protoxide de plomb est solide; sa couleur varie du jaune citron au jaune rouge; il entre en fusion un peu au-dessous du rouge, et cristallise par le refroidissement en lames micacées.

Lorsqu'on fait fondre de la litharge dans un creuset de terre, elle agit sur la silice du creuset, et forme un silicate de plomb fusible; aussi le creuset est-il rapidement percé.

Le protoxide de plomb est sensiblement soluble dans l'eau pure, à laquelle il communique une réaction alcaline; cette dissolution contient environ $1/7000^\circ$ d'oxide de plomb. La présence d'un sel étranger empêche

la dissolution. Cet oxide est facilement réduit par le charbon et par l'hydrogène. Il se combine avec tous les acides, et peut même attirer l'acide carbonique de l'air; on le considère comme une base énergique qui, par ses propriétés chimiques, se rapproche beaucoup des terres alcalines.

Le protoxide de plomb, chauffé au contact de l'air, absorbe l'oxigène, et se transforme vers 300° en plombate de protoxide de plomb, qui est le minium.

D'après les observations de M. Leblanc, la litharge fondue au contact de l'air dissout une quantité d'oxigène qui peut aller jusqu'à 50 c. c. par kilogramme; ce gaz se dégage quand la litharge se refroidit; l'oxide de plomb partage cette propriété curieuse avec l'argent, qui peut aussi dissoudre de l'oxigène.

L'oxide de plomb se combine par voie sèche et par voie humide avec les alcalis et les terres, et forme des sels que l'on nomme *plombites*.

Les plombites de potasse et de soude sont solubles dans l'eau. Le plombite de chaux peut cristalliser; on l'obtient en faisant bouillir de l'oxide de plomb avec un lait de chaux; ce dernier plombite est employé quelquefois pour teindre les cheveux en noir; dans ce cas, le plomb du plombite de chaux réagit sur le soufre contenu dans la substance organique qui constitue les cheveux, et forme du sulfure de plomb qui est noir.

Préparation.

Le protoxide de plomb anhydre peut être obtenu dans des circonstances très différentes.

On le prépare souvent en chauffant le plomb à l'air, ou en soumettant à la calcination le carbonate ou l'azotate de plomb; si la température est assez élevée, l'oxide entre en fusion et cristallise par le refroidissement.

On obtient, d'après M. Houton-Labillardière, un oxide de plomb parfaitement blanc et cristallisé en dodécaèdres, en dissolvant de l'oxide de plomb dans de la soude caustique, et en laissant évaporer lentement la dissolution.

M. Payen a formé le même oxide cristallisé en octaèdres blancs et transparents, en versant un grand excès d'ammoniaque dans de l'acétate de plomb, et en abandonnant la liqueur à elle-même pendant quelques jours.

D'après les observations de M. Mitscherlich, les cristaux d'oxide de plomb obtenus par ces méthodes ou par la fusion de l'oxide n'appartiennent pas au système régulier, quoiqu'ils s'en rapprochent beaucoup; ils dérivent d'un octaèdre à base rhombe.

Lorsqu'on fait bouillir de l'hydrate d'oxide de plomb avec une quantité de potasse insuffisante pour le dissoudre, on le transforme en un oxide de plomb anhydre et cristallin, dont la couleur est d'un jaune brun.

Cet oxide, chauffé au rouge naissant, change de teinte, et se transforme en un oxide d'un très beau jaune serin.

M. Mitscherlich a décrit un protoxide de plomb dont la couleur est d'un très beau rose. Cet oxide prend constamment naissance, d'après M. Calvert, lorsqu'on sature d'oxide de plomb une dissolution chaude de soude caustique marquant 45°; l'oxide se dépose par le refroidissement en cristaux roses et à peu près cubiques; ces cristaux, exposés au rouge sombre, deviennent jaunes par le refroidissement, sans changer de forme cristalline.

On voit donc que l'oxide de plomb présente des teintes très différentes, selon son mode de préparation; il peut être blanc, jaune serin, jaune rouge, jaune brun ou rose; ces oxides sont tous ramenés au même état par la pulvérisation, et donnent une poudre rougeâtre qui a la couleur de la litharge. D'après M. Leblanc, la litharge rouge du commerce ne doit pas sa coloration à la présence du minium; quand on la fond et qu'on la refroidit brusquement, elle reste jaune, tandis qu'elle prend une couleur rouge, lorsqu'on la laisse refroidir lentement.

L'oxide de plomb forme avec l'eau un hydrate qui est blanc, et que l'on obtient en précipitant un sel de plomb par la potasse ou la soude. Cet hydrate est facilement décomposé par la chaleur, et transformé en protoxide anhydre; il se dissout plus facilement dans les alcalis que le protoxide anhydre.

ACIDE PLOMBIQUE. PbO^2 . — PLOMBATES. MO, PbO^2 .

Propriétés.

L'acide plombique, qu'on appelle aussi quelquefois *oxide puce*, *peroxide de plomb*, a été découvert par Proust; il est d'une couleur brune, presque noire, insoluble dans l'eau, décomposable au-dessous du rouge obscur, et transformé d'abord en minium, puis en litharge ou protoxide de plomb fondu. On doit le considérer comme un oxidant énergique; mis en contact avec l'ammoniaque, il l'absorbe, et se réduit partiellement en produisant de l'eau et de l'azotate d'ammoniaque. Un grand nombre de matières organiques le décomposent en présence de l'eau, et subissent une combustion incomplète.

L'acide plombique mêlé avec le sixième de son poids de soufre, forme une poudre qui s'enflamme par le frottement. Il absorbe le gaz acide sulfureux en produisant une élévation de température qui peut aller jusqu'à l'incandescence, et donne, en réagissant sur cet acide, du sulfate de plomb: $PbO^2 + SO^2 = PbO, SO^3$; cette propriété est souvent utilisée dans les analyses chimiques pour séparer l'acide sulfureux des autres gaz et pour en apprécier la proportion. L'acide plombique, agité avec de l'eau chargée d'acide sulfureux, produit également du sulfate de plomb.

On a considéré pendant longtemps l'oxide puce de plomb comme un

oxide indifférent, qui ne pouvait se combiner ni avec les acides ni avec les bases.

Il a été démontré récemment que l'oxide puce de plomb forme avec différentes bases, et principalement avec la potasse, des sels parfaitement définis et cristallisables, et que cet oxide se comporte par conséquent comme un véritable acide métallique (Fremy).

Le plombate de potasse a pour formule : $KO, PbO^2, 3HO$; il cristallise en beaux cubes incolores ; il est soluble sans décomposition dans une liqueur alcaline bouillante, mais l'eau pure le décompose d'abord en sel acide qui est coloré en brun, et ensuite en acide plombique qui se précipite.

La préparation du plombate de potasse exige certaines précautions qui rendent cette opération assez délicate. On doit se procurer d'abord de l'acide plombique entièrement débarrassé de protoxide de plomb, et que l'on a fait bouillir à plusieurs reprises avec de l'acide azotique concentré : on met l'acide plombique dans un creuset d'argent, et l'on y verse une dissolution concentrée de potasse à l'alcool. On chauffe le mélange, et l'on en prend de temps en temps une petite quantité que l'on fait dissoudre dans quelques gouttes d'eau, et que l'on décompose par l'acide azotique ; il arrive un moment où la liqueur essayée laisse déposer, sous l'influence de l'acide azotique, une quantité considérable d'acide plombique : le sel est alors formé ; on enlève le creuset du feu ; on y verse quelques grammes d'eau, afin de dissoudre le plombate de potasse qui s'est déposé en petits cristaux blancs au fond du creuset, et l'on décante rapidement la liqueur, lorsqu'elle est encore très chaude. Le plombate se dépose en cristaux assez volumineux, si le refroidissement est lent ; l'eau-mère ne retient plus de traces d'acide plombique, parce que le plombate de potasse est insoluble dans une dissolution alcaline froide.

Dans cette préparation, on doit donc opérer avec de l'acide plombique pur, amener lentement la dissolution de potasse à un degré de concentration convenable, et surtout reprendre la masse contenue dans le creuset par une quantité d'eau qui puisse dissoudre le sel et qui soit insuffisante pour le décomposer.

L'acide plombique se combine aussi avec la soude, et produit un sel à peine soluble.

Les autres plombates sont insolubles dans l'eau.

Préparation.

Pour préparer l'acide plombique, on réduit en poudre fine le minium (plombate de protoxide de plomb) ; on le mêle dans une capsule de porcelaine ou dans un matras de verre, avec de l'acide azotique en excès étendu de deux à trois fois son poids d'eau ; on porte le mélange à l'ébullition en l'agitant sans cesse ; le protoxide de plomb contenu dans le mi-

mium forme avec l'acide azotique de l'azotate de plomb qui se dissout, tandis que l'acide plombique se sépare sous la forme d'une poudre brune insoluble; on lave ce précipité jusqu'à ce qu'il ne cède plus rien à l'eau, et on le dessèche à une température qui ne doit pas dépasser 100°. Ce procédé est celui que l'on suit en général pour préparer l'acide plombique.

On peut, d'après M. Levol, obtenir encore l'acide plombique en chauffant légèrement 4 parties de protoxide de plomb avec 1 p. de chlorate de potasse; le résidu doit être lavé à l'eau bouillante.

L'oxide de plomb ou l'acétate de plomb, soumis en présence de l'eau à l'action d'un excès de chlore ou d'acide hypochloreux, donnent également de l'acide plombique qui a souvent l'aspect cristallin.

On obtient l'acide plombique sous la forme d'une poudre noire, brillante, en décomposant par une pile faible un sel de plomb.

M. Chevreul a reconnu qu'en chauffant dans un creuset de platine, de la potasse et un verre plombeux (cristal), il se sépare du plomb métallique qui s'allie au platine, tandis que la masse traitée par l'eau laisse déposer de petits grains cristallins d'acide plombique.

MINIUM.

L'acide plombique et le protoxide de plomb se combinent entre eux en plusieurs proportions, et donnent naissance à des composés d'un très beau rouge que l'on désigne sous le nom de *miniums*.

Nous donnerons ici la composition de quelques miniums:

1° Minium obtenu, soit par l'action directe de l'oxygène sur le masticot, soit par la purification du minium du commerce à l'aide de l'acétate de plomb neutre et de la potasse qui dissolvent l'excès de protoxide de plomb: $(\text{PbO})_2, \text{PbO}_2$; c'est cette formule qui représente, d'après M. Dumas, la composition ordinaire du minium;

2° Minium analysé par M. Berzélius: PbO_2, PbO ;

3° Minium analysé par M. Longchamp: $\text{PbO}_2, 5\text{PbO}$;

4° Minium trouvé dans un four à réverbère, et analysé par M. Houston-Labillardière: $\text{PbO}_2, 3\text{PbO}$.

Le minium présente tous les caractères d'un plombate d'oxide de plomb. Il est décomposé par les acides, qui dissolvent le protoxide de plomb et précipitent l'acide plombique.

Préparation.

Pour préparer le minium, on calcine le plomb dans un four à réverbère jusqu'à ce qu'il soit entièrement transformé en oxide jaune; on évite de faire entrer l'oxide en fusion.

Le produit de cette calcination est broyé entre deux meules, et soumis à l'action d'un courant d'eau qui entraîne l'oxide de plomb dans des

caisses, où il se dépose par le repos; c'est ainsi que se prépare l'oxide de plomb qui porte le nom de *massicot*.

Comme le plomb employé à la préparation du massicot n'est pas pur et que les différents métaux étrangers sont différemment oxidables, la pureté du massicot varie pendant le cours de l'opération: aussi a-t-on le soin de fractionner les produits; et l'on obtient ainsi différentes espèces de minium.

Le minium qui se produit en premier lieu contient tous les oxides dont les métaux sont plus oxidables que le plomb. Les miniums intermédiaires contiennent peu de métaux étrangers et seulement des traces d'argent. Le cuivre et l'argent reparaissent en quantités très notables dans les derniers miniums; les fabricants de cristal donnent toujours la préférence aux miniums intermédiaires.

Le massicot destiné à la préparation du minium est introduit dans des caisses en tôle qui contiennent environ 25 kil. d'oxide, et soumis, dans un four à réverbère, à une température qui ne doit pas dépasser 300°. Une chaleur plus élevée décomposerait le minium. Un seul feu ne suffit pas pour transformer le massicot en minium: on le soumet à un deuxième et souvent à un troisième feu.

On doit employer dans la préparation du minium, du plomb aussi pur que possible; il paraît démontré, cependant, que certaines espèces de plomb contenant du manganèse conviennent parfaitement à cette fabrication; aussi n'est-il pas rare de trouver dans le minium une certaine quantité de manganèse à l'état de permanganate de plomb.

On prépare un minium très estimé qui porte le nom de *mine orange* en calcinant à l'air le carbonate de plomb.

M. Levol a fait connaître un procédé qui permet d'obtenir dans les laboratoires le minium sous la forme d'une poudre cristalline d'un beau rouge orange. On chauffe dans un creuset de terre un mélange de 4 parties de litharge en poudre fine et d'une partie de chlorate de potasse. L'oxide se change d'abord en acide plombique, et si l'on voulait obtenir cet acide, il faudrait arrêter l'opération et laver le résidu avec de l'eau; mais en continuant à chauffer le mélange et en élevant sa température jusqu'au rouge sombre, il dégage de l'oxigène, s'épaissit et le plomb qu'il contient se trouve changé entièrement en minium. Lorsqu'on remarque sur les bords du creuset des signes de décomposition du minium, on arrête l'opération, et il ne reste plus qu'à faire bouillir la masse avec une dissolution de potasse caustique, pour enlever le protoxide qui a pu se former; des lavages à l'eau distillée laissent du minium très pur.

On obtient le minium hydraté par double décomposition en traitant une dissolution de protoxide de plomb dans la potasse (plombite de potasse) par du plommate de potasse; il se forme un précipité jaune qui est

du minium hydraté ; ce corps se transforme par une légère dessiccation en minium d'un très beau rouge (Fremy).

Usages.

Le minium est employé, en raison de sa belle couleur, pour colorer les papiers de tenture, la cire molle à cacheter, etc. ; il sert surtout à la fabrication du cristal ; dans cette dernière application, on lui donne la préférence sur la litharge, parce qu'il ne contient ni argent ni oxide de cuivre qui colorent toujours le cristal, ni plomb métallique qui, en réagissant sur des traces de carbonate de potasse existant dans le cristal, produirait des bulles d'oxide de carbone qui resteraient dans la masse vitreuse et rendraient son affinage presque impossible. L'excès d'oxigène que perd le minium en formant des silicates de plomb, sert en outre à brûler les matières organiques contenues dans la potasse.

Le minium du commerce est souvent mélangé avec des matières terreuses, de la brique pilée, du colcothar, etc. MM. Gélis et Fordos ont proposé, pour reconnaître cette fraude, de faire bouillir pendant quelques instants le minium avec de l'eau sucrée à laquelle on a ajouté une petite quantité d'acide azotique ; le minium se dissout entièrement lorsqu'il est pur ; s'il est impur, la substance étrangère forme un résidu dont il est facile d'apprécier le poids.

CARACTÈRES DES SELS DE PLOMB.

Le protoxide de plomb est le seul oxide de ce métal, qui s'unisse aux acides pour former des sels.

Les sels de plomb sont incolores lorsque l'acide qui entre dans leur composition n'est pas coloré ; leur saveur est sucrée et styptique ; ils sont vénéneux à faible dose. Les sels neutres de plomb rougissent le papier de tournesol.

Les sels de plomb sont vénéneux à faible dose. Leur contact prolongé avec les organes produit des douleurs d'entrailles et une paralysie dont les symptômes sont connus sous le nom de *coliques de plomb*. Les peintres, les ouvriers qui travaillent à la fabrication de la cêruse et du minium, ceux qui manient le plomb sous une forme quelconque, sont sujets à cette maladie.

Il ne paraît pas que les secours de la médecine soient toujours efficaces pour guérir la colique de plomb ; toutefois on a recommandé l'emploi des limonades à l'acide sulfurique ou l'usage des sulfates solubles, de l'iodure de potassium et des sulfures alcalins. Ces différents corps tendent à précipiter le sel de plomb et à paralyser son action sur l'économie animale.

Les sels de plomb forment avec les différents réactifs les précipités suivants :

Potasse. — Précipité blanc d'hydrate de protoxide de plomb, soluble dans un excès de potasse, surtout sous l'influence de la chaleur.

Ammoniaque. — Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif : ce précipité est ordinairement un sel basique, qui souvent ne se forme qu'avec lenteur.

Carbonates de potasse, de soude et d'ammoniaque. — Précipité blanc de carbonate de plomb, insoluble dans un excès de réactif.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc.

Cyanoferride de potassium. — Pas de précipité.

Tannin. — Précipité d'un jaune sale.

Sulphydrate d'ammoniaque. — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif.

Acide sulphydrique. — Précipité noir, insoluble dans un excès d'hydrogène sulfuré.

Lorsque les sels de plomb sont dissous dans une grande quantité d'acide chlorhydrique, l'hydrogène sulfuré y produit un précipité rouge formé de sulfure et de chlorure de plomb.

Acide sulfurique et sulfates solubles. — Précipité blanc de sulfate de plomb, insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis, dans le tartrate d'ammoniaque et dans l'acide chlorhydrique; très peu soluble dans les acides sulfurique et azotique étendus; noircissant par l'acide sulphydrique.

Acide chlorhydrique. — Précipité blanc de chlorure de plomb ne se formant que dans les dissolutions concentrées et se dissolvant dans une grande quantité d'eau; le chlorure de plomb est soluble dans l'acide chlorhydrique bouillant et se dépose en écailles satinées par le refroidissement.

Iodure de potassium. — Précipité jaune d'iodure de plomb, se dissolvant dans un grand excès de réactif.

Chromate de potasse. — Précipité jaune de chromate de plomb neutre, devenant rougeâtre sous l'influence d'un excès d'ammoniaque ou de potasse, en se transformant en chromate basique.

La présence des matières organiques n'empêche pas les sels de plomb d'être précipités par les sulfates ou l'acide sulphydrique.

Le fer, le zinc, l'étain, précipitent le plomb de ses dissolutions, en lamés brillantes. Si l'on plonge, dans un flacon qui contient une dissolution étendue d'acétate neutre de plomb, un morceau de zinc qui supporte plusieurs fils de laiton roulés en spirale, on voit bientôt les fils métalliques se recouvrir de végétations cristallines de plomb; ce précipité est appelé *arbre de Saturne*. Pour obtenir un bel arbre de Saturne, on doit ajouter dans la liqueur une certaine quantité d'acide acétique, afin d'empêcher la précipitation d'un sous-sel insoluble, ou celle du carbonate de plomb qui se produirait par l'action de l'acide carbonique de l'air sur le sel de plomb devenu basique.

Dosage du plomb.

Le plomb est ordinairement dosé à l'état de sulfate. Quelquefois cependant on apprécie sa proportion dans les alliages en le précipitant par un carbonate ou par un oxalate, et calcinant ces sels qui laissent un résidu d'oxide de plomb pur.

Le dosage du plomb par l'acide sulfurique ou les sulfates solubles n'est exact qu'autant que la précipitation a été faite dans des liqueurs qui ne contiennent pas de chlorures solubles ou de matières organiques. La dissolution étendue d'eau est traitée par un léger excès d'acide sulfurique et abandonnée au repos pendant plusieurs heures ; le précipité, après avoir été lavé avec de l'eau pure ou de l'eau alcoolisée, est calciné au rouge sombre dans un creuset de platine et pesé.

Lorsqu'il se trouve en même temps qu'un sel de plomb, dans une liqueur, de l'acide azotique, des sels ammoniacaux, des chlorures ou de l'acide chlorhydrique, pour opérer d'une manière complète la précipitation du métal, il faut évaporer la liqueur jusqu'à siccité avec un excès d'acide sulfurique, et reprendre le résidu par l'eau ; ce résidu, lavé, séché et calciné, donne le poids du sulfate de plomb, d'où l'on déduit par le calcul la proportion de plomb.

CHLORURE DE PLOMB. $PbCl_2$.

Le chlorure de plomb est blanc, à peine soluble dans l'eau ; il exige environ 33 fois son poids d'eau bouillante pour se dissoudre ; il est encore moins soluble dans l'eau froide : une partie de chlorure de plomb se dissout dans 135 parties d'eau froide.

Ce corps cristallise en prismes aciculaires hexaédriques ou en écailles micacées. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique bouillant ; il est insoluble dans l'alcool.

Le chlorure de plomb entre facilement en fusion, et se prend par le refroidissement en une masse grise, transparente, flexible, pouvant se couper au couteau, à laquelle les anciens chimistes ont donné le nom de *plomb corné*. Il se volatilise à la chaleur rouge, et répand des vapeurs blanches abondantes.

Les alcalis et les carbonates alcalins le font d'abord passer à l'état d'oxichlorure, et le décomposent ensuite complètement.

Préparation.

On peut obtenir le chlorure de plomb en dissolvant le plomb ou l'oxide de plomb dans l'acide chlorhydrique bouillant ; il se forme aussi directement par l'action du chlore sur le plomb chauffé au rouge.

Le chlorure de plomb peut être préparé par double décomposition, en versant du sel marin dans une dissolution concentrée d'un sel de plomb.

On obtient le chlorure de plomb cristallisé en le faisant dissoudre à chaud dans l'acide azotique ou l'acide chlorhydrique, et en laissant refroidir la liqueur lentement.

OXICHLORURES DE PLOMB.

L'oxichlorure de plomb, ayant pour formule $PbCl, 7PbO$, est connu sous les noms de *jaune minéral*, *jaune de Paris*, *jaune de Vérone*, *jaune de Turner*, *jaune de Cassel*.

Ce composé possède une belle couleur d'un jaune d'or. Il est très fusible, et passe au travers des creusets, quand il est fondu. Il peut cristalliser par le refroidissement en octaèdres volumineux.

On le prépare par les méthodes suivantes :

1° En fondant 1 partie de chlorure de plomb avec 6 ou 8 parties de litharge ou de massicot ;

2° En chauffant un mélange de 10 p. de litharge et de 7 p. de sel ammoniac ;

3° En décomposant le sel marin par la litharge en présence de l'eau ; la litharge délayée en consistance de bouillie avec le quart de son poids de sel marin se transforme en un hydrate d'oxichlorure de plomb qui est blanc, et devient d'un très beau jaune par la calcination.

Il existe dans la nature deux oxichlorures de plomb : $PbO, PbCl$ et $(PbO)^2, PbCl$.

Lorsqu'on mêle des sous-sels de plomb avec des chlorures métalliques, on obtient un oxichlorure qui a pour formule $(PbO)^5, PbCl$.

Le chlorure et l'oxide de plomb paraissent s'unir en toutes proportions par la voie sèche.

BROMURE DE PLOMB. $PbBr$.

Ce composé ressemble au chlorure de plomb. Il est presque insoluble dans l'eau froide, légèrement soluble dans l'eau bouillante, d'où il se dépose par le refroidissement en petites aiguilles blanches.

Le bromure de plomb, soumis à l'action de la chaleur, se fond en un liquide rouge qui devient jaune-citron en se solidifiant. Il se combine avec l'oxide de plomb.

Le bromure de plomb s'obtient par double décomposition, en versant du bromure de potassium dans un sel de plomb soluble.

IODURE DE PLOMB. PbI .

On prépare ce corps par double décomposition, en précipitant un sel de plomb par l'iodure de potassium. Il est d'un beau jaune-citron ; à peine soluble dans l'eau froide, il se dissout sensiblement dans l'eau bouillante qui le laisse déposer par le refroidissement en belles écailles hexagones d'un jaune d'or.

L'iodure de plomb se combine avec plusieurs iodures, et principalement avec les iodures alcalins pour former des iodures doubles : la potasse caustique le dissout en le décomposant.

On connaît plusieurs composés d'iodures et d'oxide de plomb.

L'iodure de plomb produit avec le chlorhydrate d'ammoniaque un sel double cristallisé en longues aiguilles jaunes, qu'on obtient en abandonnant à un refroidissement lent une dissolution bouillante d'acétate de plomb, d'iodure de potassium et de sel ammoniac. Ce composé a pour formule : $(\text{PbI})_2, (\text{AzH}^3, \text{HCl})^3$.

IODURE DE PLOMB BLEU.

Ce composé a été décrit par M. Berthémot. On l'obtient en précipitant une dissolution d'acétate de plomb tribasique par un mélange de bi-iodure de potassium et de carbonate de potasse contenant 1 équivalent de bi-iodure pour 4 équivalents de carbonate de potasse. D'après M. Filhol, cette combinaison bleue aurait pour formule : $\text{PbI}_2(\text{PbO}, \text{I})_2(\text{PbO}, \text{CO}^2)^4$.

On obtient encore des combinaisons bleues formées d'iode et le plomb :

1° En arrosant de l'hydrate d'oxide de plomb avec une solution alcoolique d'iode, en ajoutant au mélange quelques gouttes d'acétate de plomb, et en le chauffant à une douce chaleur jusqu'à ce que le composé soit devenu bleu.

2° En broyant de l'oxide de plomb, préparé par voie humide, avec le quart de son poids d'iode, et en faisant bouillir le mélange pour volatiliser l'excès d'iode : il se forme d'abord un précipité rouge qui devient bleu par une ébullition prolongée.

FLUORURE DE PLOMB. PbFl .

Ce corps est blanc, amorphe, presque insoluble dans l'eau et dans l'acide fluorhydrique ; il se dissout dans les acides azotique et chlorhydrique. On l'obtient en précipitant l'acétate de plomb par l'acide fluorhydrique ou un fluorure soluble. Le fluorure de plomb s'unit par fusion avec l'oxide de plomb, et se combine aussi avec le fluorure de sodium et avec le fluorure de barium.

SULFURE DE PLOMB. PbS .

Propriétés.

Le sulfure de plomb, appelé ordinairement *galène*, est le minerai de plomb le plus commun et le seul que l'on exploite pour en retirer le métal.

La galène est d'un gris bleuâtre métallique, très éclatant ; elle est fragile. Ses formes cristallines dérivent du cube. Sa densité est de 7,585 ; elle est moins fusible que le plomb ; on ne peut la maintenir en fusion

dans les creusets parce qu'elle les traverse; la galène se décompose en partie par la chaleur; une portion se volatilise, et il reste du sous-sulfure de plomb; elle se volatilise dans un courant de gaz.

L'hydrogène lui enlève son soufre sous l'influence de la chaleur; la vapeur d'eau la décompose en formant de l'acide sulfureux, de l'hydrogène sulfuré, et laisse du plomb métallique.

Le grillage transforme la galène en un mélange d'oxide de plomb et de sulfate; il se dégage de l'acide sulfureux.

L'acide azotique attaque facilement la galène, et la change en sulfate de plomb. Les autres acides n'exercent pas d'action sensible sur elle; l'acide chlorhydrique la transforme cependant à la longue en chlorure de plomb.

Plusieurs métaux, tels que le fer, le cuivre, le zinc, l'étain, réagissent, sous l'influence de la chaleur, sur la galène et la décomposent; le fer en sépare le plomb à l'état de pureté.

Le plomb chauffé avec de la galène forme des sous-sulfures, qui constituent en grande partie les *mattes* plombeuses des usines. Ces sous-sulfures peuvent être représentés par les formules Pb_4S et Pb^2S .

Les alcalis ou les terres alcalines décomposent par voie sèche le sulfure de plomb, en éliminant du plomb pur, et forment une scorie grise qui contient du sulfate de plomb et un composé de sulfure de plomb et de sulfure alcalin.

Le nitre, fondu en proportion convenable avec le sulfure de plomb, le décompose et donne du plomb métallique.

Plusieurs oxides réagissent sur la galène par la voie sèche, et en séparent du plomb; ces oxides se trouvent ramenés à l'état métallique ou bien au minimum d'oxidation; tels sont les oxides de fer, de manganèse, de cuivre.

La litharge décompose facilement le sulfure de plomb, sous l'influence de la chaleur, et produit de l'acide sulfureux et du plomb métallique: $PbS + 2PbO = 3Pb + SO^2$.

La galène et le sulfate de plomb, exposés à la température rouge, donnent de l'acide sulfureux et du plomb: $PbS + PbO, SO^3 = 2Pb + 2SO^2$.

Ces deux dernières réactions servent de base à la métallurgie du plomb.

Préparation.

On obtient artificiellement le sulfure de plomb en faisant agir une partie de soufre sur 3 parties de plomb en grenailles; ces deux corps se combinent avec une vive ignition. Le sulfure de plomb prend encore naissance lorsqu'on traite un sel de plomb par l'acide sulfhydrique ou par un sulfure soluble.

Usages.

On se sert principalement du sulfure de plomb pour extraire le plomb métallique. Les potiers de terre l'emploient sous le nom d'*alquifoux*, pour vernir leurs poteries.

Gisement.

La galène se trouve en filons, et quelquefois en amas dans les terrains primitifs. Elle apparaît ordinairement sous ce mode de gisement dans les terrains intermédiaires ou dans les premières parties des dépôts secondaires.

On distingue surtout deux variétés de galène; le sulfure lamellaire à grandes et petites facettes et le sulfure compacte.

La galène à petites facettes est toujours plus riche en argent que celle dont les cristaux sont volumineux.

ESSAI D'UNE GALÈNE.

On détermine la proportion de plomb que contient une galène par la voie sèche ou par la voie humide.

Pour analyser une galène par voie sèche, on doit, d'après M. Berthier, la calciner à une température modérée avec du flux noir et du fer. On prend en général 1 p. de galène, 2 p. de flux noir et 25 ou 30 p. 100 de fer; on emploie dans cet essai des clous de Paris. La galène est réduite facilement, et donne un culot de plomb métallique.

Cet essai se fait avec plus de facilité en fondant le mélange de flux noir et de galène dans un creuset de fonte ou de fer.

L'analyse des minerais de plomb par la voie sèche n'est pas très exacte; il reste en général un peu de plomb ou d'oxide de plomb dans les scories, et il s'en perd aussi par volatilisation. Toutefois ce mode d'essai satisfait aux besoins de l'industrie.

Il est souvent important de déterminer la quantité d'argent que contient une galène; on peut faire cet essai de deux manières différentes :

1° En scorifiant la galène avec de la litharge et en coupellant ensuite le plomb obtenu ; ce procédé est très exact ;

2° En coupellant directement la galène, comme l'a indiqué M. Berthier.

La coupellation directe de la galène ne peut être exécutée que lorsque le sulfure de plomb ne renferme au plus que 2 ou 3 centièmes de matières étrangères. On commence par pulvériser avec soin la galène; on l'enveloppe dans une feuille de plomb pauvre; on prend 2 p. de plomb contre 1 p. de galène; on porte la masse dans la coupelle lorsqu'elle est chaude; l'air doit être donné avec précaution; ce procédé présente toujours une perte, en argent, égale au vingtième du poids du bouton obtenu.

PERSULFURE DE PLOMB.

Lorsqu'on verse une dissolution de persulfure de potassium dans un sel de plomb, il se produit un précipité rouge-brun que l'on considère généralement comme un persulfure de plomb. Ce composé est très peu stable; il se décompose spontanément en protosulfure noir et en soufre.

PHOSPHURE DE PLOMB.

Le plomb a peu d'affinité pour le phosphore. Quand on distille dans une cornue de grès un mélange de charbon et de phosphate de plomb, ce sel est décomposé; il se dégage de l'oxide de carbone et de l'acide carbonique, et, au lieu de phosphure de plomb, il reste dans la cornue du plomb ne contenant que des traces de phosphore; cette réaction est utilisée en Allemagne pour préparer le phosphore au moyen du phosphate de plomb.

Le phosphore paraît se combiner au plomb dans quelques circonstances. Quand on mêle à un sel de plomb du phosphore dissous dans l'éther ou qu'on y fait passer un courant d'hydrogène phosphoré, il se forme un précipité noir de phosphure de plomb.

ARSÉNIURE DE PLOMB.

Le plomb s'unit directement par voie sèche à l'arsenic, et peut en retenir les 20 centièmes environ de son poids. L'acide arsénieux, chauffé avec le plomb, produit de l'arséniure et de l'arséniate de plomb. Cet arséniure est cassant et d'une texture lamelleuse.

L'addition d'une très petite quantité d'arsenic au plomb donne à ce métal la propriété de s'arrondir facilement; aussi introduit-on dans le plomb de chasse un ou deux millièmes d'arsenic.

AZOTATE DE PLOMB. PbO, AzO^5 .

On obtient l'azotate de plomb neutre en dissolvant dans l'acide azotique, le plomb, l'oxide ou le carbonate de plomb.

Ce sel cristallise en octaèdres réguliers, qui sont tantôt opaques, tantôt transparents et toujours anhydres; il est insoluble dans l'alcool, et se dissout dans sept parties d'eau froide; il est plus soluble dans l'eau bouillante. Ses cristaux décrépitent quand on les jette sur les charbons et en activent la combustion.

L'azotate de plomb est décomposé par la chaleur, et donne naissance à de l'oxygène, à de l'acide hypo-azotique et à un résidu d'oxide de plomb. L'azotate de plomb sert, dans les laboratoires, à préparer l'acide hypo-azotique.

D'après M. Gerhardt, il existe deux sous-azotates de plomb basi-

ques bien définis : l'un est bibasique $(\text{PbO})^2, \text{AzO}^5, \text{HO}$, et l'autre est quadribasique $(\text{PbO})^4, \text{AzO}^5, 3\text{HO}$. Le premier s'obtient facilement en faisant bouillir l'azotate neutre de plomb avec de l'oxide ou du carbonate de plomb, et en abandonnant les liqueurs au refroidissement ; il se dépose en cristaux volumineux, incolores et transparents.

L'azotate quadribasique se forme lorsqu'on traite l'azotate neutre ou le sel bibasique par un excès d'ammoniaque. Mis en contact avec un grand excès d'ammoniaque, ce sel se transforme en hydrate de protoxide de plomb.

HYPO-AZOTATE ET AZOTITES DE PLOMB.

Proust a reconnu le premier que le plomb se dissout en quantité considérable dans une dissolution chaude d'azotate de plomb. Ce chimiste pensait que les sels qui se produisent dans cette réaction étaient formés par une base moins oxigénée que le protoxide de plomb ; mais M. Chevreul a démontré que la dissolution du plomb était due réellement à la désoxidation partielle de l'acide azotique ; il a décrit et analysé avec soin deux sels qui prennent naissance dans la réaction de l'azotate de plomb sur le plomb. M. Berzélius arriva de son côté aux mêmes conséquences que M. Chevreul.

Enfin M. Péligot prouva, dans un travail récent, que l'acide hypoazotique pouvait, comme l'acide azoteux, s'unir avec l'oxide de plomb.

Lorsqu'on fait digérer à une température de 60 à 80°, 63 parties de plomb métallique dans une dissolution très étendue qui contient 100 parties d'azotate de plomb, quantités qui correspondent à des équivalents égaux de sel et de métal, il ne se dégage aucun gaz ; la liqueur se colore peu à peu, le plomb s'y dissout entièrement, et lorsqu'on abandonne la dissolution à un refroidissement lent, il se dépose de belles paillettes jaunes qui ont pour formule : $(\text{PbO})^2, \text{AzO}^4, \text{HO}$. L'équation suivante rend compte de cette réaction : $\text{PbO}, \text{AzO}^5 + \text{Pb} + \text{HO} = (\text{PbO})^2, \text{AzO}^4, \text{HO}$.

Lorsque la proportion de plomb qu'on ajoute à l'azotate est plus considérable, on obtient un sel rouge orange, beaucoup moins soluble que le sel jaune, et qui a pour formule : $(\text{PbO})^7, (\text{AzO}^4)^2, 3\text{HO}$. Ce sel orange se produit constamment, quand on dissout 3 équivalents de plomb dans 2 équivalents d'azotate de plomb. On le forme même directement, selon M. Péligot, en faisant bouillir avec de l'oxide de plomb le sel jaune c'est-à-dire l'hypo-azotate bibasique : $(\text{PbO})^2, \text{AzO}^4, \text{HO}$.

L'ébullition prolongée de l'azotate de plomb avec plus de 2 ou de 3 équivalents de plomb, fournit un sel rose signalé par M. Chevreul, et qui a pour formule : $(\text{PbO})^4, \text{AzO}^3, \text{HO}$.

Cet azotite quadribasique, dissous dans l'eau et traité par l'acide carbonique, cède à cet acide les trois quarts de sa base et donne l'azotite de

plomb neutre PbO, AzO^3 , qui cristallise par l'évaporation dans le vide en prismes jaunes, très altérables.

En résumé, on peut obtenir en faisant réagir le plomb sur l'azotate de plomb, en présence de l'eau, les sels suivants :

- 1° Un hypo-azotate de plomb bibasique, $(\text{PbO})^2, \text{AzO}^4, \text{HO}$;
- 2° Un autre hypo-azotate beaucoup plus basique, $(\text{PbO})^7, (\text{AzO}^4)^2, 3\text{HO}$;
- 3° Un azotite quadribasique, $(\text{PbO})^4, \text{AzO}^3, \text{HO}$, qui donne avec l'acide carbonique un azotite neutre, PbO, AzO^3 .

Les deux premiers sels se produisent souvent ensemble lorsqu'on fait dissoudre du plomb dans l'azotate de plomb ; mais il est facile de les séparer, en se fondant sur la propriété que présente le sel jaune, c'est-à-dire l'hypo-azotate bibasique, d'être beaucoup moins soluble que le sel rouge.

Lorsqu'on cherche à transporter l'acide hypo-azotique de l'oxide de plomb sur une base alcaline, on le dédouble aussitôt en acide azoteux et en acide azotique qui s'unissent à l'alcali. Ce mode de décomposition fait supposer que les sels précédents sont des combinaisons doubles formées par les acides azoteux et azotique avec l'oxide de plomb. En effet, $2((\text{PbO})^2, \text{AzO}^4, \text{HO}) = (\text{PbO})^2, \text{AzO}^5, \text{HO} + (\text{PbO})^2, \text{AzO}^3, \text{HO}$. Cependant on pourrait supposer également que l'acide hypo-azotique existe dans les sels de plomb, et qu'il ne se décompose qu'au moment où l'on cherche à le combiner avec un alcali.

Les azotites de plomb, et surtout l'azotite neutre, peuvent servir à obtenir les azotites alcalins en les décomposant par les carbonates solubles : $\text{PbO}, \text{AzO}^3 + \text{NaO}, \text{CO}^2 = \text{PbO}, \text{CO}^2 + \text{NaO}, \text{AzO}^3$.

Pendant la dissolution du plomb dans l'azotate, il se dégage quelquefois du bi-oxide d'azote ; ce gaz provient de la décomposition partielle des hypo-azotates ou de l'azotite de plomb et de leur transformation en azotate.

SULFATE DE PLOMB. PbO, SO^3 .

Propriétés.

Le sulfate de plomb est blanc, pulvérulent, insipide, toujours anhydre, presque complètement insoluble dans l'eau, mais assez soluble dans les acides pour que l'on tienne compte de cette solubilité, lorsqu'on dose le plomb dans les analyses à l'état de sulfate. L'acide chlorhydrique le décompose et donne naissance à de l'acide sulfurique libre et à du chlorure de plomb.

D'après M. Anthon, l'acide sulfurique dissout le sulfate de plomb en quantité d'autant plus grande qu'il est plus concentré : l'acide sulfurique de 1,724 de densité dissout 1/480 de sulfate de plomb ; l'acide sulfurique de 1,791 de densité dissout 1/86 de sulfate de plomb ; l'acide sulfurique de 1,885 de densité dissout 1/46 de sulfate de plomb.

L'acide azotique dissout à froid $1/172$ de ce sel.

Le sulfate de plomb n'est pas décomposé par la chaleur; c'est le seul sulfate métallique proprement dit qui présente cette propriété. Calciné au rouge blanc dans des vases en grès ou dans des tubes en porcelaine, il éprouve une décomposition partielle qu'il faut attribuer à la silice (acide silicique) qui tend à s'unir à l'oxide de plomb, et qui élimine l'acide sulfurique.

D'après M. Laurence Smith, le sulfate de plomb est décomposé par tous les sels ammoniacaux; il donne naissance à du sulfate d'ammoniaque, tandis que l'acide du sel ammoniacal s'unit à l'oxide de plomb. C'est à cette double décomposition qu'il faut attribuer la solubilité du sulfate de plomb dans l'azotate, le chlorhydrate, le tartrate, le citrate d'ammoniaque, etc., etc.

Le charbon, l'hydrogène, l'oxide de carbone, réduisent le sulfate de plomb à une température peu élevée, et forment, suivant les proportions employées, du sous-sulfure, de l'oxide ou du plomb métallique.

Le sulfate de plomb est transformé en plomb métallique et en acide sulfureux par le sulfure de plomb : $\text{PbO},\text{SO}^3 + \text{PbS} = 2\text{Pb} + 2\text{SO}^2$.

Le fer et le zinc chauffés avec le sulfate de plomb, en présence de l'eau pure, ou mieux de l'eau acidulée par un acide, réduisent complètement le sulfate de plomb. ($\text{PbO},\text{SO}^3 + \text{Zn} = \text{Pb} + \text{ZnO},\text{SO}^3$.) Le plomb ainsi préparé ne retient pas d'argent, et peut servir pour la coupellation.

Le sulfate de plomb, chauffé avec une dissolution de carbonate de soude, se change rapidement en carbonate de plomb (céruse), et en sulfate de soude.

Le sulfate de plomb se décompose, en présence de l'eau, par le contact prolongé de certaines matières organiques, comme le bois, et passe à l'état de sulfure de plomb.

Le sulfate de plomb existe dans la nature; on le trouve cristallisé en octaèdres.

M. Kuhlmann a remarqué qu'il se produit quelquefois dans les chaufres de plomb des cristaux de sulfate de plomb semblables aux cristaux de sulfate de plomb natif.

On le prépare par double décomposition en traitant un sel de plomb par l'acide sulfurique ou un sulfate soluble. On en produit de grandes quantités dans les fabriques de toiles peintes, où l'on prépare de l'acétate d'alumine en décomposant l'alun ou le sulfate d'alumine par l'acétate de plomb.

Le sulfate de plomb des fabriques de toiles peintes pourrait être appliqué à la fabrication du cristal; en le chauffant avec du sable et une petite quantité de charbon, on produit une fritte qui peut entrer facilement dans la composition du cristal.

Le plomb est altéré rapidement dans son contact avec le plâtre; il se

forme alors du sulfate de plomb : aussi doit-on éviter le contact du plâtre avec le plomb dans les diverses applications de ce métal.

CARBONATE DE PLOMB. PbO, CO_2 .

Le carbonate de plomb est blanc, pulvérulent, insoluble dans l'eau ; sensiblement soluble dans l'acide carbonique ; il est décomposé par la chaleur, dégage de l'acide carbonique et laisse un résidu de protoxide de plomb. Lorsqu'on le chauffe au contact de l'air à une température insuffisante pour fondre le protoxide de plomb, on le transforme en minium, d'un rouge très vif, que l'on nomme *mine orange*.

Le carbonate de plomb est employé en peinture, et porte les noms de *blanc de plomb*, de *céruse* et de *blanc d'argent* ; il forme la base de toutes les peintures à l'huile. On le mélange dans ce cas avec des huiles siccatives, telles que l'huile de lin.

La céruse broyée avec de petites quantités d'huile produit le *mastic des vitriers*. Un mélange à parties égales de céruse, de minium, et d'huile de lin, forme un mastic qui acquiert à la longue la dureté de la pierre.

Fabrication.

On prépare la céruse à Clichy, dans la fabrique de M. Roard, par une méthode due à M. Thenard, qui consiste à faire arriver un courant d'acide carbonique dans une dissolution de sous-acétate de plomb. La réaction est représentée par la formule suivante. $(\text{PbO})_3, \text{C}^4\text{H}^3\text{O}^3 + 2\text{CO}_2 = 2(\text{PbO}, \text{CO}_2) + \text{PbO}, \text{C}^4\text{H}^3\text{O}^3$.

L'acétate de plomb neutre qui reste dans la liqueur, est mis en ébullition avec un excès de litharge, et transformé en acétate de plomb tribasique qui peut de nouveau servir à la préparation de la céruse.

On donne le nom de *procédé hollandais* à un mode de fabrication de la céruse qui a été importé de Hollande en France, et qui est surtout employé dans les environs de Lille et de Valenciennes.

Pour produire la céruse par ce procédé, on introduit dans des pots de grès vernis à l'intérieur, une petite quantité de vinaigre de basse qualité (vinaigre de bière, d'orge fermentée, etc.).

Les pots portent dans leur intérieur un rebord sur lequel vient reposer une feuille mince de plomb, roulée en spirale (pl. 23, fig. 4). On les range les uns à côté des autres dans de grandes cases en bois, et on les recouvre tous de lames de plomb. Ces pots sont placés sur une couche épaisse de fumier de cheval, et l'on dispose ainsi alternativement dans une hauteur de 5 à 6 mètres des lits de fumier et des rangées de pots.

Bientôt le fumier entre en fermentation : la température s'élève graduellement, et peut atteindre jusqu'à 100° ; il se dégage des quantités considérables d'acide carbonique. Des courants d'air sont ménagés avec

soin dans les angles des cases, et les lames de plomb se trouvent bientôt exposées à l'action de l'air et de l'acide carbonique, sous l'influence des vapeurs de vinaigre qui se dégagent des pots en raison de l'élévation de température de la masse.

Le métal absorbe l'oxygène de l'air et l'acide carbonique du fumier, sous l'influence de l'acide acétique; et au bout de quelques semaines, les feuilles de plomb sont presque complètement transformées en céruse.

On détache facilement les écailles de céruse, par le choc, ou en ployant plusieurs fois les lames de plomb sur elles-mêmes. On broie la céruse, soit à sec, soit avec de l'eau: on en fait une pâte molle, homogène, qu'on dessèche d'abord en l'introduisant dans de petits pots en terre très poreuse et en la portant ensuite dans une étuve.

En Angleterre, on fabrique quelquefois la céruse en faisant arriver un courant d'acide carbonique sur de la litharge humectée avec une dissolution très faible d'acétate neutre de plomb. Cette litharge est placée dans des auges en schiste; elle est mise continuellement en mouvement par des rateaux, et reçoit un courant d'acide carbonique produit par la combustion du coke. Sous l'influence de cette faible proportion d'acétate de plomb, la litharge absorbe avec rapidité l'acide carbonique, et se trouve en quelques heures entièrement transformée en céruse.

La théorie de la fabrication de la céruse est très simple; et l'on peut dire que tous les procédés de fabrication reviennent à décomposer par l'acide carbonique un sous-acétate de plomb.

Dans le procédé de M. Thenard, on précipite directement par l'acide carbonique, l'acétate de plomb tribasique, qui passe à l'état de sel neutre, et peut, après avoir redissous une nouvelle quantité d'oxide, le céder de nouveau, et un nombre de fois en quelque sorte illimité à de l'acide carbonique.

Dans le procédé hollandais, l'oxygène de l'oxide de plomb contenu dans la céruse est fourni par l'air, et l'acide carbonique provient du fumier. Pour le prouver, il suffit de supprimer les courants d'air dans les cases; il ne se forme pas alors de traces de céruse; lorsque ces courants sont mal ménagés, la transformation du plomb en carbonate n'est que partielle. On a reconnu également qu'il ne se produit pas de céruse lorsqu'on enlève le fumier: c'est donc ce corps qui fournit l'acide carbonique.

On démontre aussi que, dans le procédé hollandais, il se forme à la surface des lames de plomb du sous-acétate de plomb: si l'on cherche, en effet, à remplacer l'acide acétique par un autre acide organique qui ne produise pas un sel basique avec l'oxide de plomb, il ne se fera pas de céruse; ainsi l'acide formique en présence du plomb, de l'air et de l'acide carbonique, ne produit pas de carbonate de plomb (Pelouze). Il faut donc admettre que, dans le procédé hollandais, il se produit un sous-acétate de plomb qui cède, comme dans le procédé de M. Thenard,

une partie de sa base à l'acide carbonique, reprend ensuite une nouvelle quantité d'oxide, qu'il cède de nouveau à l'acide carbonique, et que le même phénomène se reproduit jusqu'à ce que tout le plomb soit attaqué. A la fin de l'opération, l'acide acétique se trouve dans la céruse à l'état d'acétate neutre; aussi a-t-on signalé une petite quantité de ce sel dans la céruse hollandaise non lavée.

La céruse ne consiste pas ordinairement en carbonate de plomb; elle contient presque toujours de l'hydrate de plomb. D'après M. Link, la céruse préparée par le procédé hollandais aurait pour formule: $(\text{PbO}, \text{CO}_2)^2, \text{PbO}, \text{HO}$.

M. Mulder a analysé d'autres céruses représentées par $(\text{PbO}, \text{CO}_2)^3, \text{PbO}, \text{HO}$.

Les céruses du commerce sont quelquefois mêlées à du sulfate de baryte, du sulfate de plomb, de la craie ou du plâtre.

On reconnaît la présence des deux premiers sels en traitant la céruse par l'acide azotique étendu, qui dissout le carbonate de plomb et laisse les sulfates sous la forme d'une poudre insoluble.

Pour constater la présence du carbonate de chaux, on dissout la céruse dans un acide, et l'on fait passer dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré qui précipité le plomb; la dissolution, filtrée, forme avec l'oxalate d'ammoniaque, un précipité blanc d'oxalate de chaux.

La céruse pure doit se dissoudre entièrement dans l'acide acétique.

Le *blanc de Venise*, le *blanc de Hambourg* et le *blanc de Hollande*, sont des mélanges en proportions variables de céruse et de sulfate de baryte.

État naturel.

Le carbonate de plomb naturel accompagne fréquemment la galène. Ce sel est blanc, transparent; son éclat est diamantaire, son reflet nacré; il possède la double réfraction. Il cristallise en prismes tétraèdres; quelquefois le carbonate de plomb est noir à sa surface; cette couleur est due, tantôt à une matière bitumineuse, tantôt à du deutoxide de cuivre, et le plus souvent à de la galène.

PHOSPHATE DE PLOMB. $(\text{PbO})^2, \text{HO}, \text{PhO}^5$.

L'acide phosphorique et l'oxide de plomb peuvent se combiner en plusieurs proportions; on donne le nom de sel neutre au phosphate qui contient un équivalent d'acide contre 2 équivalents d'oxide de plomb.

Ce sel est blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide azotique et dans les alcalis fixes; très peu soluble dans l'acide acétique. L'ammoniaque le transforme en phosphate basique $(\text{PbO})^3, \text{PhO}^5$. Il se fond assez facilement au chalumeau, et cristallise par le refroidissement en polyèdres bien déterminés qui servent à caractériser le phosphate de plomb dans les analyses au chalumeau.

Chauffé avec un excès de charbon, le phosphate de plomb se réduit complètement, dégage de l'oxide de carbone et du phosphore, et donne du plomb métallique.

CHLOROPHOSPHATE DE PLOMB.

On trouve dans la nature un chlorophosphate de plomb qui, d'après M. Wœhler, est formé de 1 équivalent de chlorure de plomb, et de 3 équivalents de phosphate de plomb tribasique.

Le minéral est transparent, vert et quelquefois jaunâtre : il cristallise en prismes hexaèdres. Sa densité est de 6,95.

SILICATE DE PLOMB.

Le silicate de plomb entre dans la composition du cristal, dans celle du strass, des couvertes de faïence, etc. Il se fond à une température peu élevée; sa fusibilité augmente avec la proportion d'oxide de plomb qu'il contient.

Quand la silice est en excès, le silicate de plomb est incolore; il prend une teinte jaune, et devient même jaune-brun, lorsque l'oxide de plomb prédomine.

CHROMATE DE PLOMB. PbO, CrO^3 . (JAUNE DE CHROME.)

Ce sel est d'un beau jaune; il est insoluble dans l'eau, à peine soluble dans les acides et facilement réduit par le charbon.

D'après M. Marchand, la chaleur ne transforme pas, comme quelques chimistes l'avaient indiqué, le chromate de plomb en un mélange de sesqui-oxide de chrome et d'oxide de plomb; il paraît se former plutôt dans cette calcination un chromate basique de sesqui-oxide de chrome et de protoxide de plomb.

On prépare le chromate neutre de plomb, par double décomposition, en précipitant du chromate neutre de potasse par de l'acétate neutre de plomb. La nuance du précipité varie avec l'état de neutralité des sels employés, et même avec la température à laquelle se fait la précipitation. Dans la préparation du chromate de plomb, il faut opérer avec des liqueurs étendues, pour éviter la production d'un composé soyeux, qui est probablement un sel double.

Le chromate de plomb est employé en grande quantité dans la peinture à l'huile comme couleur jaune, et dans la fabrication des toiles peintes. On s'en sert dans les laboratoires pour l'analyse de certaines matières organiques sulfurées. Il a la propriété de retenir à l'état de sulfate de plomb le soufre contenu dans les substances dont on cherche la composition.

Le chromate de plomb du commerce est souvent mélangé à une

certaine quantité de sulfate de chaux qui paraît rehausser son éclat.

La composition connue sous le nom de *jaune de Cologne* contient 25 de chromate de plomb, 15 de sulfate de plomb et 60 de sulfate de chaux.

État naturel.

Le chromate de plomb existe dans la nature; c'est en faisant l'analyse de ce minéral que Vauquelin a découvert le chrome.

Le chromate de plomb naturel, *plomb rouge*, vient en grande partie de la Sibérie. Ce corps est d'un beau rouge-orange; sa poussière est jaune; il cristallise en prismes obliques rhomboïdaux. Sa densité est de 6,63. Sa formule est : PbO, CrO^3 .

CHROMATE DE PLOMB BIBASIQUE. $(\text{PbO})^2, \text{CrO}^3$.

Le chromate de plomb bibasique est rouge; il suffit d'une faible proportion de potasse pour communiquer une teinte orangée au chromate neutre de plomb.

Le procédé suivant, indiqué par MM. Liebig et Wœhler, permet de préparer le chromate de plomb bibasique avec une couleur rouge très foncée.

On introduit par petites fractions du chromate de plomb neutre dans l'azotate de potasse maintenu en fusion à une température d'un rouge sombre; une partie de l'acide chromique se porte alors sur la potasse du nitre, et il se forme du chromate basique.

On retire le mélange du feu, et on attend que le sous-chromate de plomb ait gagné le fond du creuset. Après avoir décanté la masse saline fondue, et laissé le sel de plomb se refroidir, on le lave à plusieurs reprises. Si ce lavage n'était pas fait avec rapidité, le sous-chromate de plomb prendrait une teinte jaune. Il faut aussi avoir la précaution de chauffer le mélange de nitre et de chromate neutre de plomb à une température modérée; sinon, le sel basique deviendrait brun.

Le chromate de plomb bibasique peut être mêlé à une proportion considérable de céruse, sans que sa couleur rouge s'affaiblisse d'une manière bien sensible.

Ce sel peut encore être obtenu en petits cristaux rouges, en exposant à l'action ménagée de l'acide carbonique une dissolution d'oxide de plomb et de chromate de plomb dans la potasse caustique.

PLOMB GOMME.

On donne le nom de *plomb gomme* à un minéral assez rare, qui est une combinaison d'alumine et d'oxide de plomb hydraté, et que l'on considère comme un aluminat de plomb.

ALLIAGES DE PLOMB.

Le plomb s'allie avec presque tous les métaux ; nous ne parlerons que des alliages qui sont employés dans l'industrie.

D'après M. F. Gmelin, le plomb s'allie facilement au zinc, sans lui faire perdre sa ductilité.

Le plomb forme avec l'étain différents alliages, qui sont moins brillants que l'étain, mais plus durs et plus fusibles que ce dernier métal. L'alliage qui contient des parties égales d'étain et de plomb sert à faire les soudures ; on lui a donné le nom de *soudure des plombiers*. Cet alliage est plus oxidable que chacun des métaux qui le constituent ; aussi l'emploie-t-on pour faire la *potée d'étain* (stannate de plomb), qui sert dans les fabriques de faïence.

D'après M. Kupfer, la fusibilité des alliages de plomb et d'étain varie beaucoup avec la proportion d'étain qu'ils contiennent.

L'alliage qui est formé de Sn ⁵ Pb fond à 194°	
Celui qui contient. . . . Sn ⁴ Pb	— 189
— Sn ³ Pb	— 186
— Sn ² Pb	— 196
— SnPb	— 241
— SnPb ³	— 289

On voit que l'alliage le plus fusible est celui dont la composition est comprise entre Sn⁴Pb et Sn³Pb.

On peut ramener à trois classés les divers objets fabriqués avec de l'étain pur ou avec des alliages de plomb :

1° L'étain pur, que l'on emploie pour la confection des menus ustensiles de cuisine ;

2° L'alliage formé de 8 de plomb et de 92 d'étain, qui sert à fabriquer les fontaines, les plats, la vaisselle ;

3° L'alliage contenant 20 de plomb et 80 d'étain, avec lequel on fabrique les cuillers, les flambeaux, les écritaires.

L'alliage de plomb et d'antimoine, qui est formé de 4 parties de plomb pour une partie d'antimoine, sert à la confection des caractères d'imprimerie. Il s'oxide facilement quand on le chauffe au contact de l'air.

Les propriétés physiques de cet alliage sont d'une haute importance pour l'usage auquel on le destine. Il doit être très fusible, pour qu'on puisse le mouler avec précision ; s'il est trop mou, il se déforme par l'action de la presse ; lorsqu'il est trop dur, il coupe le papier.

PLOMB DE CHASSE.

On donne au plomb la propriété de se réduire en petits grains sphériques en l'alliant à une certaine quantité d'arsenic ; un millième d'arsenic suffit pour lui donner cette propriété curieuse.

Le plomb étant une fois allié à l'arsenic, on le prend avec une écumoire et on le laisse tomber d'une grande hauteur dans l'eau en le faisant passer à travers une passoire.

La passoire doit être garnie intérieurement d'une substance poreuse qui s'applique exactement sur ses parois, et qui, faisant l'office d'un filtre, s'oppose à ce que le plomb passe trop vite; la matière que l'on emploie est la substance même qui se forme à la surface des bains de plomb, et que l'on appelle *crasse*.

Les ouvriers se laissent guider dans la quantité d'arsenic qu'ils doivent ajouter au plomb d'après la forme que prennent les grains en tombant. Si les grains sont *lenticulaires*, c'est que la proportion d'arsenic est trop grande; si la quantité d'arsenic est beaucoup trop faible, les grains sont très allongés et font la queue.

Les passoires ont des trous de différents calibres qui déterminent la grosseur des grains.

La température du bain doit varier avec la grosseur des grains que l'on veut obtenir. Pour les plus gros, elle doit être telle, qu'un tuyau de paille que l'on plonge dans le bain ne roussisse pas.

La hauteur de la chute varie aussi avec la grosseur des grains. Il faut une hauteur de 50 mètres environ pour les plus gros grains.

Lorsque le plomb est granulé, on le passe dans des cribles dont les mailles correspondent aux trous des passoires; on régularise ainsi la grosseur des grains; on sépare, à l'aide d'un triage, les grains qui ne sont pas réguliers, et on leur donne un beau poli en les faisant tourner dans des tonneaux où l'on a introduit une certaine quantité de plombagine.

ESPÈCES MINÉRALES CONTENANT DU PLOMB.

MINÉRAUX OXIGÉNÉS	{	Massicot. Très rare.
		Minium. Très rare.
		Oxichlorure.
		Aluminate. Très rare.
MINÉRAUX SULFURÉS, SÉLÉNIÉS ET TELLURÉS	{	Sulfure simple ou galène.
		Sulfures doubles.
		Sulfures multiples.
		Sulfate.
		Sélénium simple.
		Séléniums doubles.
		Tellures simples.
		Tellures complexes.
MINÉRAUX PHOSPHORÉS ET AR- SÉNIÉS	{	Chlorophosphates.
		Chloro-arsénates.
		Arsénium.

MINÉRAUX CARBONÉS.	}	Carbonate.
		Sulfato-carbonates.
		Chlorocarbonate.
MINÉRAUX A ACIDES MÉTALLIQUES.	}	Chromate simple.
		Chromate cuivreux.
		Vanadate.
		Tungstate. Molybdate.

TRAITEMENT DES MINÉRAIS DE PLOMB.

Le plomb est un métal dont l'extraction remonte à la plus haute antiquité.

Le minerai dont on extrait en général le plomb est le sulfure de plomb. La galène est souvent mêlée ou combinée à des minerais d'argent ; dans ce cas , tout l'argent passe dans le plomb , et on le sépare ensuite par des procédés qui seront décrits plus loin.

Les gangues ou les minerais qui sont le plus souvent mêlés à la galène, sont le quartz , le sulfate de barite , la pyrite pure ou arsenicale et la blende.

Avant d'entrer dans les détails de la métallurgie du plomb , nous rappellerons quelques unes des propriétés de la galène , du sulfate et de l'oxide de plomb.

1° Le sulfure de plomb, grillé au contact de l'air, se transforme en sulfate de plomb qui est presque indécomposable par la chaleur : $PbS + O^4 = PbO,SO^3$;

2° Trois équivalents de sulfate de plomb et un équivalent de sulfure produisent, sous l'influence de la chaleur, de l'oxide de plomb et de l'acide sulfureux : $3PbO,SO^3 + PbS = 4PbO + 4SO^2$;

3° Le sulfure de plomb est réduit, sous l'influence de la chaleur, par le sulfate de plomb, et donne de l'acide sulfureux et du plomb métallique : $PbO,SO^3 + PbS = 2Pb + 2SO^2$.

4° L'oxide de plomb est réduit par le sulfure de plomb : $PbS + 2PbO = 3Pb + SO^2$;

5° Le sulfure de plomb en excès, chauffé avec du sulfate de plomb, forme un sous-sulfure de plomb qui , porté à une température modérée, se transforme en plomb métallique et en protosulfure de plomb ;

6° Le sulfure de plomb, décomposé par le fer à une température élevée, donne du sulfure de fer et du plomb métallique ;

7° L'oxide de plomb est réduit par le charbon et donne du plomb métallique.

Les faits que nous venons de rappeler simplifient beaucoup la théorie de la métallurgie du plomb. On voit en effet que l'on peut retirer le plomb de la galène, 1° en la grillant et en faisant réagir le sulfate et

l'oxide de plomb sur le sulfure ; 2° en réduisant par le charbon l'oxide de plomb provenant du grillage ; 3° en décomposant le sulfure de plomb par le fer ; les différentes méthodes de traitement des minerais de plomb peuvent être ramenées à trois classes qui sont précisément fondées sur ces trois réactions.

Traitement de la galène par réaction au four à réverbère.

La galène est d'abord séparée mécaniquement de la gangue qu'elle contient ; on obtient alors du minerai en gros morceaux, et de la galène en poudre qui porte le nom de *Schlich*.

Elle est soumise ensuite à un grillage qui la transforme en partie en oxide et en sulfate de plomb ; ces deux corps sont mélangés autant que possible avec du sulfure non grillé, afin de produire du plomb métallique, comme l'expriment les équations que nous avons posées en commençant.

La réduction s'exécute dans un four à réverbère dont nous donnons le dessin (pl. 33, fig. 3 et 4).

Lorsque le bassin se trouve suffisamment plein, on fait la première coulée en enlevant un tampon d'argile qui laisse arriver dans un bassin de réception le mélange de plomb et de mattes.

Les mattes sont principalement formées de sous-sulfure de plomb ; elles sont plus légères que le plomb, et se séparent du métal par la différence de densité ; on enlève ces mattes et on les reporte dans le four à réverbère, où, par l'action de la chaleur, elles se transforment en plomb métallique et en protosulfure de plomb.

Dans la première partie de l'opération que nous venons de décrire, on retire plus de moitié du plomb contenu dans la galène ; on procède ensuite à l'opération qui porte le nom de *ressuage* : cette opération s'exécute encore dans le four à réverbère, mais en présence d'une certaine quantité de charbon que l'on ajoute à la masse ; elle a pour but de produire une nouvelle proportion de sulfate et par suite de plomb métallique, et surtout de réduire au moyen du charbon l'oxide de plomb qui s'est formé.

En Angleterre, le traitement de la galène s'exécute aussi dans des fours à réverbère ; on ajoute seulement au minerai du fluorure de calcium qui peut, comme l'a démontré M. Berthier, déterminer la fusion des sulfates de chaux et de barite contenus dans la gangue, et faciliter la réduction du sulfate de plomb.

Le traitement de la galène au fourneau écossais, sorte de fourneau à manche extrêmement bas, est fondé sur le même principe. On emploie un combustible poreux qui est ordinairement la tourbe ; le courant d'air qui traverse le fourneau est très oxidant. L'oxide et le sulfate formés réagissent sur le sulfure, et produisent du plomb qui se sépare

par liqutation. On facilite souvent la réaction par un grillage préalable du minerai.

Traitement de la galène par grillage et réduction de l'oxide par le charbon, au fourneau à manche.

On réduit souvent la galène dans des fourneaux à manche; mais alors le minerai doit avoir été préalablement grillé aussi complètement que possible; le fourneau à manche, produisant une température plus élevée que le four à réverbère, permet de traiter des minerais qui sont moins riches en plomb; comme la fusion est plus rapide, le minerai grillé que l'on destine au fourneau à manche doit être peu riche en sulfate.

C'est aussi toujours dans des fourneaux à manche que l'on repasse les crasses du traitement des minerais de plomb au four à réverbère.

Traitement de la galène par le fer.

Ce procédé consiste à réduire la galène par le fer, à former du plomb métallique et du sulfure de fer.

Cette réduction se fait dans des fourneaux à manche, des demi-hauts-fourneaux, ou même de véritables hauts-fourneaux chauffés au coke.

Les minerais sont fondus avec 12 ou 14 p. 100 de fer en grenailles, 12 de scories de forge et 36 de scories pures provenant d'une fonte précédente.

Traitement mixte de la galène.

La réduction de la galène par le fer est presque toujours appliquée à des minerais qui contiennent des sulfures d'argent, de cuivre et de zinc.

Cette circonstance complique beaucoup l'opération; on est obligé d'avoir recours à un procédé mixte, qui consiste à employer moins de fer qu'il n'en faudrait pour revivifier tout le plomb; on retire une partie seulement du plomb contenu dans la galène, et l'on forme un mélange de sulfures qui porte le nom de *mattes*.

Ces *mattes* sont ensuite soumises à des grillages successifs, et donnent naissance à de l'oxide et à du sulfate de plomb, qui, en réagissant sur le sulfure de plomb, produisent une nouvelle quantité de plomb: on finit ainsi par enlever presque tout le plomb du minerai et par concentrer le cuivre dans les *mattes*: celles-ci sont traitées à part pour cuivre noir.

On obtient ainsi un plomb argentifère qui porte le nom de *plomb d'œuvre*, et que l'on traite par des procédés qui seront décrits en parlant de la métallurgie de l'argent.

Lorsque les minerais sont riches en argent, on les réduit en général par le charbon, après un grillage complet; on obtient, il est vrai, moins de plomb que par l'addition du fer, mais il ne se forme pas de *mattes*

toujours assez riches en argent, et dont une portion notable reste disséminée dans les scories.

BISMUTH.

Le bismuth est d'un blanc gris un peu rougeâtre ; il est cassant et facile à réduire en poudre. Sa structure est lamelleuse ; il cristallise avec une grande facilité, et forme des trémies pyramidales qui dérivent du cube. Ces cristaux sont ordinairement recouverts à leur surface d'une couche très mince d'oxide, qui donne au métal de belles teintes rouges, bleues et vertes.

Pour faire cristalliser le bismuth, on le fond d'abord à une douce chaleur ; on le laisse refroidir, et lorsque la masse se recouvre d'une pellicule de métal solidifié, on décante la partie intérieure qui est encore liquide ; on trouve au fond du vase où la fusion a été opérée des cristaux de bismuth. La cristallisation n'est belle et régulière que lorsque le bismuth est pur, et que surtout il ne contient pas d'arsenic.

On obtient, d'après M. Quesneville, des cristallisations de bismuth volumineuses et d'une grande régularité, en maintenant d'abord pendant plusieurs heures le bismuth en fusion avec une petite quantité de nitre et à une température telle, que ce sel dégage lentement de l'oxigène ; on reconnaît que la fusion a été suffisamment prolongée quand quelques grammes de métal, essayés à part, se recouvrent par l'agitation d'une couche verte ou d'un jaune d'or ; si la surface du métal devient rouge, violette ou bleue, c'est que la purification n'est pas terminée ; il faut alors continuer la fusion.

Le métal est ensuite coulé dans un creuset de terre préalablement chauffé, qu'on recouvre d'une plaque de tôle sur laquelle on met quelques charbons allumés pour éviter que le bismuth ne se refroidisse trop rapidement. Quand une grande partie du métal s'est solidifiée, on perce avec un charbon rouge la couche qui s'est formée près du contour du creuset, et on décante la partie liquide. On trouve dans le creuset des cristaux irisés des plus belles couleurs, et qui ont souvent plus de 25 centimètres de longueur.

La pesanteur spécifique du bismuth est de 9,8. Il entre en fusion à la température de 247°. Ce métal présente la propriété de se dilater beaucoup, au moment de sa solidification. Il est sensiblement volatil ; quand on le chauffe à une température de 30° du pyromètre, il répand d'abondantes vapeurs : on peut même le distiller en vases clos, mais il faut le soumettre alors à une chaleur extrêmement élevée.

Le bismuth ne s'oxide pas dans l'air sec, à la température ordinaire,

mais se ternit dans l'air humide. Chauffé au contact de l'air, il se transforme rapidement en oxide. Le bismuth, conservé dans l'eau au contact de l'air, se recouvre d'une couche irisée; et si l'acide carbonique intervient, il se produit des paillettes blanches de sous-carbonate de bismuth.

Les acides chlorhydrique et sulfurique étendus n'agissent sur le bismuth que très lentement; l'acide sulfurique le dissout à chaud en dégageant de l'acide sulfureux.

L'acide azotique et l'eau régale l'attaquent avec vivacité. Le dissolvant ordinaire du bismuth est l'acide azotique; chauffé avec un mélange de nitre et de chlorate de potasse, le bismuth s'oxide et détone violemment.

OXIDES DE BISMUTH.

Le bismuth forme avec l'oxygène les composés suivants :

Sous-oxide de bismuth.	Composition inconnue.
Protoxide de bismuth	Bi^2O^3 ;
Acide bismuthique	Bi^2O^5 ;
Bismuthate d'oxide de bismuth. . .	$\text{Bi}^2\text{O}^3, \text{Bi}^2\text{O}^5$.

SOUS-OXIDE DE BISMUTH.

Cet oxide prend naissance lorsqu'on chauffe le bismuth à une température qui ne dépasse que de quelques degrés le point de fusion de ce métal. Il est noir, s'enflamme à l'air comme l'amadou, et se transforme en protoxide de bismuth; l'acide azotique étendu le décompose en protoxide qui entre en dissolution et en bismuth métallique.

PROTOXIDE DE BISMUTH. Bi^2O^3 .

On obtient cet oxide à l'état d'hydrate ($\text{Bi}^2\text{O}^3, \text{HO}$) en précipitant un sel de bismuth par la potasse ou l'ammoniaque en léger excès.

Cet hydrate est blanc, insoluble dans l'eau et dans les alcalis en excès; il se déshydrate par l'ébullition, surtout en présence d'une liqueur alcaline; alors l'oxide de bismuth anhydre cristallise en petites aiguilles brillantes.

On peut encore produire l'oxide de bismuth anhydre, soit en chauffant à l'air le métal, soit en calcinant l'hydrate ou l'azotate.

L'oxide de bismuth anhydre est jaune; il n'a ni odeur ni saveur; il est fixe; il entre en fusion sous l'influence d'une chaleur rouge, et traverse les creusets comme la litharge; il est facilement décomposé par le charbon, l'hydrogène, le soufre, le chlore.

ACIDE BISMUTHIQUE. Bi^2O^5 .

Cet acide, encore peu connu, se forme, d'après M. Arppe, en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution de potasse très concentrée tenant en suspension de l'oxide de bismuth.

M. Arppe a obtenu l'acide bismuthique en combinaison avec la potasse, en chauffant l'oxide de bismuth avec un mélange de chlorate de potasse et de potasse.

L'acide bismuthique ainsi préparé se trouve toujours mélangé à de l'oxide de bismuth que l'on enlève au moyen de l'acide azotique qui, à la température ordinaire, ne décompose pas l'acide bismuthique.

Ce corps a l'aspect d'une poudre d'un rouge clair; chauffé à 130° , il se déshydrate d'abord, et à une température un peu plus élevée il perd de l'oxigène, et se transforme en bismuthate de protoxide de bismuth. L'acide sulfurique concentré décompose l'acide bismuthique, dégage de l'oxigène et donne naissance à du sulfate de bismuth.

L'acide bismuthique se combine assez difficilement avec les alcalis; le bismuthate de potasse est d'un rouge de sang; il se produit surtout lorsqu'on fait réagir de l'acide bismuthique, à l'état naissant, sur de la potasse.

M. Jacquelin avait signalé le premier la production d'un bismuthate de potasse en calcinant à l'air un mélange de protoxide de bismuth et de potasse.

Les combinaisons de l'acide bismuthique avec les bases exigent de nouvelles recherches.

BISMUTHATE DE PROTOXIDE DE BISMUTH. $\text{Bi}^2\text{O}^3, \text{Bi}^2\text{O}^5$.

L'acide bismuthique paraît se combiner en plusieurs proportions avec le protoxide de bismuth. On peut obtenir un composé représenté par la formule $\text{Bi}^2\text{O}^3, \text{Bi}^2\text{O}^5$ en faisant chauffer au contact de l'air, pendant quelque temps, un mélange d'oxide de bismuth et de potasse. L'oxide absorbe lentement l'oxigène, devient brun, et se transforme en bismuthate de protoxide de bismuth (Fremy).

Pour purifier ce composé qui contient toujours de l'oxide en excès, il faut le faire bouillir pendant quelques instants avec une liqueur alcaline, et le laver ensuite à froid avec de l'acide azotique assez concentré. L'ébullition en présence d'un alcali a pour but de déshydrater le bismuthate de bismuth, et de le rendre insoluble dans l'acide azotique.

Les acides décomposent le bismuthate de bismuth sous l'influence de la chaleur, dégagent de l'oxigène, et produisent des sels de protoxide de bismuth.

D'après M. Arppe, si l'on sature de chlore une dissolution aqueuse d'azotate ou de chlorure de bismuth, et qu'on y ajoute ensuite de la po-

tasse, on obtient un précipité jaune hydraté qui devient anhydre quand on le chauffe, et qui a pour composition : $(\text{Bi}^2\text{O}^3)_3, \text{Bi}^2\text{O}^5$.

CARACTÈRES DES SELS DE BISMUTH.

Les sels de bismuth possèdent tous une réaction acide; l'eau les décompose en sous-sels qui se précipitent, et en sels acides qui restent en dissolution. Un excès d'acide empêche cette décomposition.

Ils sont presque tous incolores. Ils forment avec les réactifs les précipités suivants :

Potasse. — Précipité blanc d'hydrate de protoxide de bismuth, insoluble dans un excès de précipitant, et devenant jaune par l'ébullition.

Ammoniaque. — Même réaction.

Carbonates de potasse et d'ammoniaque. — Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc, insoluble dans l'acide chlorhydrique.

Cyanoferride de potassium. — Précipité jaune sale, soluble dans l'acide chlorhydrique.

Tannin. — Précipité jaune-orangé.

Acide sulfhydrique. — Précipité noir ou brun dans les liqueurs étendues : ce précipité se forme même dans les liqueurs acides. La couleur de ce sulfure suffit pour distinguer les sels de bismuth et d'antimoine.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif.

Chromate de potasse. — Précipité jaune, insoluble dans l'eau.

Le zinc précipite le bismuth de ses dissolutions, sous la forme d'une masse spongieuse et noire. Le cuivre et l'étain précipitent également le bismuth à l'état métallique.

La présence des substances organiques n'empêche pas la précipitation des sels de bismuth par l'eau ou les réactifs.

Dosage du bismuth.

Le dissolvant qu'on doit employer de préférence pour attaquer un alliage dont le bismuth fait partie, est l'acide azotique.

Pour doser le bismuth, on le précipite de ses dissolutions par un excès de carbonate d'ammoniaque. Une partie du précipité se redissout d'abord; mais, en abandonnant la liqueur à elle-même dans un endroit chaud, pendant quelques heures, tout le bismuth se précipite.

Après avoir lavé et séché le précipité, on le fait rougir dans un creuset de porcelaine. On obtient ainsi de l'oxide de bismuth anhydre dont le poids fait connaître celui du bismuth.

Pour que le mode d'analyse que nous venons d'indiquer donne un ré-

sultat exact, il est nécessaire que la dissolution de bismuth ne renferme pas d'acide chlorhydrique, car le précipité retiendrait une proportion assez considérable de chlorure de bismuth. Dans ce cas il faudrait précipiter le bismuth par du sulfhydrate d'ammoniaque qui formerait du sulfure de bismuth; ce sulfure une fois bien lavé et encore humide, serait traité par l'acide azotique à une douce chaleur; il se formerait du soufre et de l'azotate de bismuth; la liqueur filtrée serait décomposée ensuite par le carbonate d'ammoniaque.

CHLORURE DE BISMUTH. BiCl .

On prépare ce corps en chauffant du bismuth dans du chlore sec, ou bien en dissolvant de l'oxide de bismuth dans de l'acide chlorhydrique concentré.

On peut l'obtenir encore, en distillant 1 partie de bismuth avec 2 parties de bichlorure de mercure.

Il est volatil, très fusible et déliquescent; l'eau le décompose en sel acide qui est soluble, et en oxichlorure insoluble qui se précipite. Cet oxichlorure a pour formule: $(\text{Bi}^2\text{O}^3)^2, \text{Bi}^2\text{Cl}^3$; il abandonne par la chaleur une partie du chlorure qu'il contient, et laisse pour résidu un nouvel oxichlorure: $(\text{Bi}^2\text{O}^3)^6, \text{Bi}^2\text{Cl}^3$.

Le chlorure de bismuth paraît s'unir encore en d'autres proportions avec l'oxide de bismuth. Il forme des chlorures doubles avec les chlorures des métaux alcalins.

Selon M. Jacquelin, on obtient facilement ces composés en dissolvant le chlorure de bismuth dans l'acide chlorhydrique bouillant, et en ajoutant le chlorure alcalin à la dissolution; ces chlorures doubles cristallisent par le refroidissement des liqueurs; la présence de l'acide chlorhydrique les empêche d'être décomposés par l'eau.

IODURE DE BISMUTH. Bi^2I^3 .

Lorsqu'on verse un iodure alcalin dans une dissolution étendue d'azotate de bismuth, il se forme un précipité brun-noirâtre d'iodure de bismuth Bi^2I^3 , que des lavages à l'eau froide n'altèrent pas, mais qui se change dans l'eau bouillante en un oxi-iodure, $(\text{Bi}^2\text{O}^3)^2, \text{Bi}^2\text{I}^3$, correspondant à l'oxichlorure de bismuth.

L'iodure de bismuth peut s'unir à l'acide iodhydrique et à l'iodure de potassium.

Quand on évapore une dissolution d'iodure de bismuth saturée d'acide iodhydrique, on obtient des cristaux octaédriques à base rhombe, qui ont pour formule: $\text{Bi}^2\text{I}^3, \text{HI}, 8\text{HO}$.

L'iodure double de potassium et de bismuth, $(\text{KI})^2, \text{Bi}^2\text{I}^3, 4\text{HO}$, cristallise en tables rhomboidales.

L'iodhydrate d'iodure de bismuth, évaporé avec de l'iodure de potassium, laisse déposer de petits cristaux noirs, solubles dans l'eau, $(KI)^4$, Bi^2O^3, HI , qui se détruisent par la chaleur. Ces différents composés ont été surtout examinés par M. Arppe.

SULFURES DE BISMUTH.

Il existe deux sulfures de bismuth qui ont pour formules BiS et Bi^2S^3 . Le sulfure Bi^2S^5 , correspondant à l'acide bismuthique, n'est pas connu.

SOUS-SULFURE DE BISMUTH. BiS .

Ce sous-sulfure a été découvert par M. Mather, qui l'a obtenu en chauffant au rouge-blanc un mélange de bismuth et de soufre. M. Wertheim a reconnu qu'on pouvait préparer ce sulfure cristallisé en fondant des poids égaux de bismuth et de sulfure de bismuth Bi^2S^3 , puis en abandonnant la masse à un refroidissement lent ; le sulfure BiS cristallise dans l'excès de bismuth qu'on décante pendant qu'il est encore liquide. Ce sulfure a été trouvé dans le règne minéral.

SULFURE DE BISMUTH. Bi^2S^3 .

Le sulfure de bismuth se présente sous la forme d'une poudre noire, floconneuse, insoluble, qu'on obtient par la voie humide en précipitant un sel de bismuth par l'acide sulfhydrique.

Le sulfure de bismuth natif est gris de plomb, lamelleux et cassant ; on le trouve en cristaux d'une densité de 6,5, qui appartiennent au système prismatique. Il est isomorphe avec le sulfure d'antimoine. Il est fusible et se grille avec facilité. Le sulfure de bismuth natif est souvent combiné avec d'autres sulfures métalliques.

AZOTATE DE BISMUTH. $Bi^2O^3, (AzO^5)^3, 10HO$.

L'acide azotique attaque le bismuth avec une grande vivacité ; lorsqu'on verse quelques gouttes d'acide azotique sur du bismuth réduit en poudre, le métal s'échauffe souvent jusqu'au rouge. La dissolution concentrée laisse déposer par le refroidissement des prismes quadrilatères déliquescents d'azotate de bismuth neutre : $Bi^2O^3, (BiO^5)^3, 10HO$.

L'azotate de bismuth peut se dissoudre sans décomposition dans une liqueur acide ; mais il est décomposé par l'eau ; il se forme alors un sel acide qui reste en dissolution, et un sel basique qui se précipite. Ce sous-azotate de bismuth est pulvérulent ; il est connu sous le nom de *blanc de fard*. On l'emploie pour blanchir la peau ; mais il a l'inconvénient de noircir sous l'influence de l'acide sulfhydrique ou du sulfhydrate d'ammoniaque. Ce sous-azotate de bismuth a pour formule : Bi^2O^3, AzO^5, HO .

Il existe plusieurs azotates de bismuth basiques ; des lavages prolongés font varier la composition du blanc de fard.

SULFATES DE BISMUTH.

Le bismuth se dissout dans l'acide sulfurique concentré et bouillant, en produisant un dégagement d'acide sulfureux et un résidu blanc de sulfate de bismuth ; on obtient le même sel en dissolvant l'oxide de bismuth dans l'acide sulfurique. Le sulfate de bismuth, soumis à l'action de l'eau, se convertit en un sulfate tri-basique ($\text{Bi}^2\text{O}^3, \text{SO}^3, \text{HO}$), insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide azotique ; ce sel basique est jaune à chaud et blanc lorsqu'il est refroidi.

Le sulfate neutre $\text{Bi}^2\text{O}^3, (\text{SO}^3)^3, 3\text{HO}$ peut être obtenu en dissolvant une partie d'oxide de bismuth dans 2 p. d'acide sulfurique concentré, et en évaporant cette dissolution dans un creuset de platine, à une température d'environ 300° ; l'excès d'acide se dégage, et il reste dans le creuset une masse blanche, à cassure terreuse, qui doit être considérée comme le sulfate neutre de bismuth ; ce sel ne peut exister qu'à l'état anhydre.

En traitant par l'acide sulfurique une solution acide d'azotate de bismuth, on obtient des aiguilles incolores, représentées par la formule : $(\text{Bi}^2\text{O}^3), (\text{SO}^3)^2, 3\text{HO}$.

Ce sel, lavé à l'eau froide, laisse, d'après M. Heintz, un sulfate tri-basique hydraté : $\text{Bi}^2\text{O}^3, \text{SO}^3, 2\text{HO}$.

Une calcination ménagée des sulfates neutre et sesqui-basique de bismuth donne naissance au sulfate tribasique anhydre.

Le sulfate de bismuth forme un sel double avec le sulfate de potasse : $\text{Bi}^2\text{O}^3, (\text{SO}^3)^3, 3(\text{KO}, \text{SO}^3)$.

CARBONATE TRIBASIQUE DE BISMUTH. $\text{Bi}^2\text{O}^3, \text{CO}^2$.

Lorsqu'on verse du carbonate de soude dans une dissolution acide d'azotate de bismuth, il se produit un précipité blanc qui ne change pas de couleur par l'ébullition et qui ne peut être confondu par conséquent avec l'oxide hydraté $\text{Bi}^2\text{O}^3, \text{HO}$. Ce précipité est un sel tribasique anhydre : $\text{Bi}^2\text{O}^3, \text{CO}^2$ (M. Heintz). Il se dissout avec effervescence dans les acides azotique et chlorhydrique. Une température peu élevée le décompose en eau, en acide carbonique et en un résidu jaune d'oxide de bismuth.

ALLIAGES DE BISMUTH.

Le bismuth s'allie à un grand nombre de métaux, et forme des alliages qui sont surtout remarquables par leur grande fusibilité. Cette propriété était connue déjà de Newton ; on donne souvent le nom d'alliage de Newton à un alliage fusible à $94^\circ, 5$, et qui est formé de 8 p. de bismuth, 5 p. de plomb et 3 p. d'étain.

L'alliage appelé ordinairement *alliage fusible*, *alliage de d'Arcet*, fond à 93°. Il est formé de 2 p. de bismuth, 1 p. de plomb, et 1 p. d'étain.

On peut diminuer à volonté la fusibilité de ces alliages, en faisant varier les proportions des métaux qu'ils contiennent. On les emploie à faire des plaques qui servent de soupapes de sûreté pour les machines à vapeur.

L'alliage formé de 5 p. de bismuth, 2 p. d'étain et 3 p. de plomb, est plus fusible encore que les précédents ; il fond à 91°,6.

D'après Vauquelin, le bismuth peut, comme l'antimoine, s'unir aux métaux alcalins ; on obtient un alliage de potassium et de bismuth, en calcinant au rouge un mélange de bitartrate de potasse et de bismuth réduit en poudre fine.

Préparation du bismuth.

Le bismuth se trouve presque toujours à l'état natif : aussi son extraction ne présente-t-elle aucune difficulté.

Souvent on se contente d'introduire le minerai concassé dans des creusets que l'on chauffe à une température rouge ; le métal entre en fusion, et vient se rendre au fond du creuset.

Le procédé que l'on suit en Saxe consiste à chauffer les minerais concassés, dans des tuyaux cylindriques en fonte, qui sont légèrement inclinés. Lorsque les tuyaux sont portés à une température suffisante, le bismuth entre en fusion et passe dans des chaudières en fonte placées au-dessous de l'extrémité inférieure des tuyaux.

Le bismuth du commerce n'est jamais pur ; il contient toujours du soufre, de l'arsenic, du plomb, de l'argent, etc.

Pour lui enlever le soufre et l'arsenic, on le fait fondre dans un creuset de terre avec le dixième de son poids de nitre ; l'arsenic et le soufre s'acidifient et forment des sulfates et des arsénates de potasse qui peuvent être enlevés par l'eau. Après cette opération, le bismuth contient encore du plomb et de l'argent ; on sépare ces deux métaux par voie humide, en faisant dissoudre le bismuth dans un acide, et en précipitant l'argent par l'acide chlorhydrique, et le plomb par l'acide sulfurique. L'oxide de bismuth est ensuite précipité de sa dissolution par la potasse, et réduit par le charbon.

On pourrait encore éliminer l'argent au moyen de la coupellation.

MINÉRAUX DE BISMUTH.

Les espèces minérales contenant du bismuth sont les suivantes :

- Bismuth natif ;
- Oxide (espèce très rare) ;
- Sous-sulfure ;
- Protosulfure ;
- Sulfure cuivreux ;

Sulfure plombo-cuivreux ;
 Sulfure plombo-argentifère ;
 Tellurure ;
 Arséniure ;
 Phospho-silicate.

BISMUTH NATIF.

Le bismuth natif ressemble beaucoup au bismuth pur dont nous avons décrit précédemment les propriétés; il est cristallisé, d'un gris blanc-rougeâtre, éclatant à l'intérieur, mais terne à sa surface; fragile, tendre, se laissant couper au couteau. Sa densité est de 9,022. Il se trouve en Saxe, en Bohême, en Carinthie, en Suède, en Norvège; on cite aussi en Angleterre quelques mines de bismuth.

Le bismuth livré au commerce vient de la Saxe. L'exploitation annuelle de ce métal ne dépasse pas 4500 à 5000 kil. : son prix varie de 3 fr. 50 c. à 4 francs le kilogramme.

ANTIMOINE.

L'antimoine est solide; d'un blanc-bleuâtre comme le zinc; il est très brillant et se laisse réduire facilement en poudre. Sa structure est lamelleuse et cristalline. Suivant M. Mitscherlich, sa forme primitive est l'octaèdre. Sa densité est de 6,702. Il entre en fusion à la température de 430°, et se volatilise très sensiblement sous l'influence d'une chaleur rouge; il n'est pas cependant assez volatil pour être distillé dans des cornues de grès comme le zinc. Il se volatilise plus facilement dans un courant d'hydrogène. Lorsqu'on laisse refroidir l'antimoine qui a été fondu, il se prend en culot présentant à sa surface l'aspect de feuilles de fougère. Cette cristallisation se remarque sur les pains d'antimoine du commerce.

Ce métal se conserve sans altération, dans l'air et dans l'eau, à la température ordinaire; mais lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, de manière à le faire entrer en fusion, il donne naissance à du protoxide d'antimoine cristallisé qui est mêlé à de l'antimoniate d'oxide d'antimoine (acide antimonieux).

L'antimoine porté à une température d'un rouge vif, et projeté sur le sol, brûle avec une extrême vivacité, en répandant de brillantes étincelles accompagnées d'épaisses vapeurs blanches d'oxide d'antimoine.

L'acide azotique, même étendu, attaque l'antimoine, et le transforme en antimoniate de protoxide d'antimoine : il se produit dans cette réaction une certaine quantité d'azotate d'ammoniaque.

On profite de la propriété que possède l'antimoine d'être attaqué mais

non dissous par l'acide azotique, pour le distinguer de la plupart des métaux. En effet, parmi les métaux, l'étain seul se comporte comme l'antimoine.

Les autres acides étendus d'eau sont sans action sur ce métal. L'acide sulfurique concentré l'attaque à chaud, dégage de l'acide sulfureux, et forme du sulfate d'antimoine.

L'acide chlorhydrique n'agit que faiblement sur l'antimoine.

L'eau régale est le dissolvant ordinaire de l'antimoine; lorsqu'elle se trouve en excès par rapport au métal, il se forme du perchlorure d'antimoine : Sb^2Cl^5 ; si c'est au contraire le métal qui prédomine, il se produit du protochlorure : Sb^2Cl^3 .

COMBINAISONS DE L'ANTIMOINE AVEC L'OXYGÈNE.

Sous-oxide d'antimoine.	Sb^3O^2 ;
Protoxide d'antimoine	Sb^2O^3 ;
Acide antimonique	Sb^2O^5 ;
Antimoniate de protoxide d'antimoine.	Sb^2O^3, Sb^2O^5 .

SOUS-OXIDE D'ANTIMOINE. Sb^3O^2 .

Cet oxide se forme à la surface de l'antimoine exposé pendant un certain temps à l'air humide; M. Berzélius l'a aussi obtenu, en décomposant l'eau au moyen d'une pile dont l'antimoine était le conducteur positif.

D'après M. Marchand, on prépare le sous-oxide d'antimoine pur, présentant la formule Sb^3O^2 , en décomposant une dissolution concentrée d'émétique par une pile de Grove ou de Bunsen. L'eau en se décomposant produit un dégagement abondant d'hydrogène, et il se dépose au pôle positif une poudre noire de sous-oxide d'antimoine.

Ce composé, lavé à l'eau bouillante et desséché à la température ordinaire, acquiert sous le brunissoir un éclat métallique. Il est attaqué par l'acide chlorhydrique qui forme du protochlorure et de l'antimoine métallique.

La chaleur le transforme en antimoine et en protoxide d'antimoine : $3(Sb^3O^2) = 5Sb + 2(Sb^2O^3)$.

PROTOXIDE D'ANTIMOINE. Sb^2O^3 .

Le protoxide d'antimoine prend naissance dans plusieurs circonstances :

1° En calcinant l'antimoine au contact de l'air; il se forme du protoxide d'antimoine cristallisé, que l'on nomme souvent *fleurs argentines d'antimoine*. Pour produire l'oxide d'antimoine par cette méthode, on introduit de l'antimoine dans un creuset de Hesse, surmonté d'un second creuset renversé et au fond duquel on a pratiqué un trou; le métal est porté à une température d'un rouge cerise; il s'établit dans l'intérieur des deux creusets un courant d'air qui détermine assez rapidement l'oxi-

dation du métal, et l'on trouve les parois du creuset supérieur tapissées de longues aiguilles de protoxide d'antimoine.

2° En décomposant la vapeur d'eau par l'antimoine porté à une température rouge ;

3° En traitant l'antimoine par l'acide azotique concentré ; dans ce cas, le protoxide d'antimoine contient toujours de l'antimoniote d'antimoine ;

4° En grillant à l'air le sulfure d'antimoine ;

5° En décomposant du protochlorure d'antimoine par un carbonate alcalin ou par l'ammoniaque : l'oxide que l'on obtient par cette méthode est hydraté.

L'oxide d'antimoine anhydre est d'un blanc perlé ; M. Wœhler l'a observé sous deux formes incompatibles, dont l'une est l'octaèdre régulier, et l'autre appartient au système prismatique ; il est isomorphe avec l'acide arsénieux qui présente, comme on le sait, le même phénomène de dimorphisme.

La densité de l'oxide d'antimoine est de 5,56. Il entre en fusion à la chaleur rouge, et se volatilise ensuite en totalité ; les vapeurs en se condensant forment de longues aiguilles satinées.

Il est indécomposable par la chaleur : le charbon et l'hydrogène le réduisent à une température peu élevée.

Le cyanure de potassium, fondu avec l'oxide d'antimoine, produit du cyanate de potasse, et ramène l'antimoine à l'état métallique (M. Liebig).

L'oxide d'antimoine hydraté a pour formule : Sb^2O^3,HO . Il se dissout très facilement dans les alcalis, même étendus d'eau, et forme de véritables sels auxquels on pourrait donner le nom d'*antimonites*. Ces sels ont peu de stabilité, et se décomposent souvent par une simple évaporation en laissant déposer de l'oxide d'antimoine anhydre.

Il existe probablement plusieurs hydrates d'oxide d'antimoine ayant des propriétés chimiques différentes ; en effet, le protoxide, obtenu en décomposant le protochlorure d'antimoine par du carbonate de potasse, se dissout très facilement dans les alcalis ; tandis que l'oxide préparé avec l'ammoniaque est presque insoluble dans la potasse ou la soude (Fremy).

L'oxide d'antimoine anhydre, chauffé au contact de l'air avec les alcalis, se transforme en acide antimonique qui reste combiné à la base.

Le protoxide d'antimoine se rencontre dans la nature ; on l'a trouvé en Bohême, sous la forme de cristaux blancs et brillants. Il accompagne aussi quelquefois l'oxisulfure d'antimoine.

ACIDE ANTIMONIQUE. Sb^2O^5 .

L'acide antimonique anhydre est d'un jaune pâle ; son hydrate est blanc ; il est légèrement soluble dans l'eau ; la présence d'un acide énergique, comme l'acide azotique ou l'acide chlorhydrique, le rend insoluble.

La chaleur en dégage de l'oxygène, et le transforme en antimoniate de protoxide d'antimoine (acide antimonieux).

Lorsqu'il est hydraté, il rougit le tournesol, et se dissout lentement à froid dans la potasse et l'ammoniaque; sa dissolution est au contraire très rapide sous l'influence de la chaleur.

On l'obtient à l'état d'hydrate : 1° en traitant l'antimoine par l'eau régale, contenant un excès d'acide azotique; 2° en versant dans l'eau le perchlorure d'antimoine : $Sb^2Cl^5 + 5HO = Sb^2O^5 + 5HCl$; 3° en décomposant par un acide l'antimoniate de potasse.

L'hydrate d'acide antimonique, préparé par les deux dernières méthodes, a pour composition : $Sb^2O^5, 4HO$.

De nouvelles recherches entreprises récemment sur l'acide antimonique, démontrent que cet acide, semblable à l'acide stannique, peut exister sous deux modifications différentes, et former deux classes de sels qui diffèrent entre elles par leurs propriétés et leur composition (1).

On a conservé le nom d'acide antimonique à l'acide qui se produit en attaquant l'antimoine par l'acide azotique ou en décomposant un antimoniate par un acide : tandis que l'acide qui provient de la décomposition du perchlorure d'antimoine par l'eau, a reçu le nom d'acide *méta-antimonique*.

Ces deux acides ne diffèrent entre eux que par de l'eau d'hydratation; aussi l'acide *méta-antimonique* se transforme-t-il en acide antimonique sous les influences les plus faibles.

ANTIMONIATES ET MÉTA-ANTIMONIATES.

Nous avons établi précédemment que les deux acides stannique et *méta-stannique* n'avaient pas la même capacité de saturation; il existe une différence semblable entre les acides antimonique et *méta-antimonique*.

Les antimoniates neutres sont représentés d'une manière générale par la formule MO, Sb^2O^5 , tandis que les *méta-antimoniates* neutres ont pour formule générale : $(MO)_2, Sb^2O^5$. L'acide antimonique est monobasique, tandis que l'acide *méta-antimonique* est bibasique.

On peut donc transformer un antimoniate en *méta-antimoniate*, en le calcinant avec un excès d'alcali, et réciproquement un *méta-antimoniate* se change en antimoniate lorsqu'on lui enlève un équivalent de base.

Les acides antimonique et *méta-antimonique* peuvent former, avec les bases, des sels acides qui sont représentés par les formules suivantes :



Les *méta-antimoniates* acides sont donc isomériques avec les antimo-

(1) Fremy, *Recherches sur les antimoniates*.

niatés neutres ; ce rapprochement est important à établir, et fait comprendre avec quelle facilité un méta-antimoniote acide peut se transformer en antimoniote neutre.

Quant aux propriétés distinctives de ces deux classes de sels, nous dirons que les méta-antimoniotes de potasse, de soude et d'ammoniaque, sont cristallins, tandis que les antimoniotes correspondants sont gélatineux et incristallisables, et que les méta-antimoniotes solubles forment dans les sels de soude un précipité de méta-antimoniote de soude à peine soluble, tandis que les antimoniotes ne précipitent pas les sels de soude.

ANTIMONIATE DE POTASSE. $\text{KO}, \text{Sb}^2\text{O}^5, 5\text{HO}$.

Ce sel est blanc ; sa réaction est alcaline, sa saveur est métallique et désagréable. Lorsqu'on le met en contact avec l'eau, il forme d'abord une masse molle et visqueuse qui se dissout lentement ; cette dissolution, soumise à l'évaporation, laisse un résidu gommeux d'antimoniote de potasse qui ne présente aucune apparence de cristallisation.

En desséchant l'antimoniote de potasse à la température de 160° , ce sel perd deux équivalents d'eau, et se transforme en un hydrate $\text{KO}, \text{Sb}^2\text{O}^5, 3\text{HO}$, qui est complètement insoluble dans l'eau froide ; à une température plus élevée, l'antimoniote de potasse devient anhydre.

Si l'on fait bouillir avec de l'eau, pendant une demi-heure environ, l'antimoniote de potasse anhydre ou l'antimoniote à 3 équivalents d'eau, ces deux sels se transforment en antimoniote à 5 équivalents d'eau, et redeviennent alors complètement solubles.

Il est possible de reproduire ce phénomène un certain nombre de fois ; mais on ne peut éviter en même temps la production d'une certaine quantité de bi-antimoniote de potasse qui est insoluble.

L'antimoniote de potasse est précipité de sa dissolution sous forme d'une masse blanche et gélatineuse par plusieurs sels alcalins, et surtout par les sels ammoniacaux. Les sels de soude en dissolution concentrée forment un précipité semblable qui se dissout facilement dans l'eau.

On prépare l'antimoniote de potasse en chauffant dans un creuset de terre une partie d'antimoine métallique avec 4 parties de nitre. Il se forme une masse blanche composée principalement d'antimoniote de potasse anhydre, et qui retient des traces de nitre et d'azotite de potasse non décomposés ; on la pulvérise et on la lave à l'eau tiède pour enlever le nitre et l'azotite de potasse, puis on la fait bouillir pendant une heure ou deux avec de l'eau, afin de transformer l'antimoniote anhydre insoluble, en antimoniote à 5 équivalents d'eau qui est soluble.

La masse blanche, qui paraissait d'abord insoluble, se dissout pour la plus grande partie ; il ne reste en suspension dans la liqueur qu'une petite quantité de bi-antimoniote de potasse.

BI-ANTIMONIATE DE POTASSE. $\text{KO}, (\text{Sb}^2\text{O}^5)^2$.

Ce sel est blanc, cristallin, complètement insoluble dans l'eau ; chauffé avec un excès de potasse, il se transforme en sel neutre ; il se dissout à chaud dans l'antimoniate neutre de potasse, et se dépose par le refroidissement sous la forme d'un précipité blanc cristallin. On l'obtient en faisant passer un courant d'acide carbonique dans une dissolution d'antimoniate neutre de potasse.

Les antimoniates de soude correspondent par leur composition aux deux antimoniates de potasse.

L'ammoniaque se combine aussi en deux proportions avec l'acide antimonique ; ces sels sont insolubles dans l'eau.

Les autres antimoniates sont insolubles, et se préparent par double décomposition.

ANTIMONIATE D'ANTIMOINE. $\text{Sb}^2\text{O}^3, \text{Sb}^2\text{O}^5$.

On prépare ce corps : 1° en soumettant l'acide antimonique à l'action de la chaleur jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'oxygène ; 2° en attaquant l'antimoine en poudre par un excès d'acide azotique ; 3° en soumettant à un grillage prolongé le protoxide ou le sulfure d'antimoine.

Il est blanc, infusible, fixe, indécomposable par la chaleur.

Ce corps a été considéré pendant longtemps comme un acide que l'on appelait *acide antimonieux*, et qui était représenté par la formule : Sb^2O^4 . Mais il est démontré, depuis les expériences de M. Mitscherlich, que ce composé est un antimoniate d'antimoine ; lorsqu'on le fait bouillir avec du bitartrate de potasse, il se forme de l'émétique et de l'acide antimonique qui reste en suspension dans la liqueur.

Les dissolutions alcalines, même très faibles, en séparent de l'oxide d'antimoine, et produisent des antimoniates solubles.

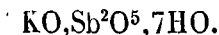
MÉTA-ANTIMONIATE NEUTRE DE POTASSE. $(\text{KO})^2, \text{Sb}^2\text{O}^5$.

Ce sel est blanc, cristallin, très soluble dans l'eau, et même déliquescet. Sa réaction est très alcaline ; il se dissout à chaud sans se décomposer dans une liqueur qui contient de la potasse en excès ; mais lorsqu'on le traite par de l'eau froide ou par de l'alcool, il se dédouble en méta-antimoniate acide et en potasse. La dissolution aqueuse de ce sel doit donc être considérée comme un mélange de potasse et de méta-antimoniate de potasse ; aussi lorsqu'on verse un sel de soude dans cette dissolution, on obtient au bout de quelques instants, et surtout par l'agitation, un précipité cristallin de biméta-antimoniate de soude qui est insoluble dans l'eau froide.

On prépare le méta-antimoniate neutre de potasse en fondant au creu-

set d'argent de l'acide antimonique ou l'antimoniate neutre de potasse, avec un grand excès de potasse : la masse reprise par une petite quantité d'eau, et soumise à l'évaporation dans le vide, donne des cristaux de méta-antimoniate de potasse.

BIMÉTA-ANTIMONIATE DE POTASSE, OU ANTIMONIATE GRENU.



Ce sel est appelé quelquefois *antimoniate de potasse grenu*.

Il est blanc ; son aspect est cristallin ; il est peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus soluble dans l'eau à 45 ou 50°. Une ébullition de quelques instants ou le contact prolongé avec l'eau froide le transforment en antimoniate neutre.

C'est ce sel que l'on emploie comme réactif de la soude ; lorsqu'on introduit en effet, dans sa dissolution, une petite quantité de sel de soude, il se forme aussitôt un précipité cristallin de biméta-antimoniate de soude : le binéta-antimoniate de potasse se transformant dans son contact avec l'eau en antimoniate de potasse qui ne précipite plus les sels de soude, lorsqu'on se propose de caractériser un sel de soude au moyen de ce réactif, on doit le dissoudre dans l'eau froide, et même n'opérer sa dissolution qu'au moment où l'essai doit être fait.

Le biméta-antimoniate de potasse, soumis à l'action de la chaleur, perd d'abord 2 équivalents d'eau, et se transforme en antimoniate de potasse, qui, sous l'influence d'une dessiccation prolongée, se change en antimoniate anhydre insoluble dans l'eau.

Le biméta-antimoniate de potasse étant un réactif précieux pour l'analyse, nous donnerons quelques détails sur sa préparation.

On commence par préparer de l'antimoniate de potasse neutre et anhydre, en chauffant dans un creuset une partie d'antimoine avec quatre parties de nitre. La masse est lavée à l'eau tiède pour enlever l'azotate et l'azotite de potasse ; puis on la fait bouillir dans l'eau pendant une heure environ, jusqu'à ce qu'elle soit presque complètement dissoute.

On filtre la liqueur pour séparer le bi-antimoniate insoluble qui reste en suspension, et on l'évapore dans une capsule d'argent ou de platine ; lorsqu'elle a atteint une consistance presque sirupeuse, et que l'antimoniate de potasse gommeux commence à se déposer, et à former une pellicule à la surface du liquide, on y ajoute plusieurs fragments de potasse caustique, afin de transformer l'antimoniate en méta-antimoniate, et l'on continue à évaporer en refroidissant de temps en temps une goutte ou deux de la liqueur sur une lame de verre ; quand elle commence à cristalliser, on retire la capsule du feu, et on la laisse refroidir ; il se forme, au bout de quelques instants, un dépôt cristallin très abondant, qui est un mélange de méta-antimoniate de potasse neutre et de biméta-antimoniate

de potasse. On décante la liqueur alcaline, et l'on dessèche le sel sur des doubles de papier, ou mieux sur de la porcelaine déglourdie.

Pour faire usage de ce réactif, on en prend cinq ou six grammes que l'on introduit dans un verre à expérience; on verse sur ce sel 10 à 15 grammes d'eau froide, afin de dissoudre l'excès de potasse que le sel peut retenir, et de décomposer le méta-antimoniote neutre en sel acide qui est peu soluble dans l'eau froide; on décante la liqueur, et on lave à trois ou quatre reprises le biméta-antimoniote.

Ces derniers lavages doivent être faits assez rapidement pour dissoudre le moins possible de biméta-antimoniote de potasse; lorsqu'on s'est assuré que la potasse en excès a été enlevée; on laisse le sel acide en contact avec l'eau, pendant quelques minutes; on filtre la liqueur qui est toujours un peu trouble, et l'on peut s'en servir pour reconnaître des quantités très faibles d'un sel de soude.

Le réactif, préparé comme il vient d'être dit, accuse dans une liqueur moins de 1/300 de soude; si le précipité de biméta-antimoniote de soude ne se produit pas instantanément, c'est que le sel de potasse est encore alcalin, ou que la dissolution contient des sels de potasse qui retardent la précipitation. On doit alors conserver la liqueur pendant quelques instants; le précipité ne tarde pas à se déposer.

MÉTA-ANTIMONIATES DE SOUDE.

Le méta-antimoniote de soude neutre, $(\text{NaO})_2, \text{Sb}^2\text{O}^5$, est peu connu; lorsqu'on met de l'acide méta-antimonique en présence de la soude, ou que l'on mélange du méta-antimoniote de potasse avec un sel de soude, le corps qui se dépose aussitôt est du biméta-antimoniote de soude, qui a pour formule: $\text{NaO}, \text{Sb}^2\text{O}^5, 7\text{HO}$.

Ce sel est à peine soluble dans l'eau froide; il se dissout sensiblement dans l'eau bouillante. Lorsqu'on le chauffe, il se déshydrate, et devient complètement insoluble.

MÉTA-ANTIMONIATES D'AMMONIAQUE.

Quand on décompose par l'eau le perchlorure d'antimoine et qu'on met l'acide méta-antimonique provenant de cette décomposition, en contact avec de l'ammoniaque liquide, on reconnaît au bout de quelques jours qu'une partie de l'acide antimonique est entrée en dissolution dans l'ammoniaque et a formé un méta-antimoniote neutre d'ammoniaque qui est soluble dans l'eau.

Si l'on verse dans cette dissolution quelques gouttes d'alcool, le sel neutre se décompose, et il se précipite un biméta-antimoniote d'ammoniaque qui a pour formule: $(\text{AzH}^3, \text{HO}), \text{Sb}^2\text{O}^5, 6\text{HO}$.

Ce sel, qui correspond au biméta antimoniote de potasse et de soude,

est légèrement soluble et précipite les sels de soude de leurs dissolutions, comme le biméta-antimoniâté de potasse.

Il éprouve spontanément une modification remarquable. Si on le conserve pendant quelques jours, même dans des flacons hermétiquement fermés, il perd peu à peu son aspect cristallin, devient farineux et légèrement humide ; en le mettant en contact avec l'eau, on reconnaît qu'il est complètement insoluble. Exposé à l'air il perd 2 équivalents d'eau, et en l'analysant dans cet état, on lui trouve pour formule : $AzH^3,HO, Sb^2O^5,4HO$. Il s'est transformé spontanément en un nouveau sel qui est un antimoniate neutre d'ammoniaque.

Cette modification, qui ne se produit qu'au bout de plusieurs jours à la température ordinaire, s'opère instantanément sous l'influence de la chaleur ; on voit le méta-antimoniate, d'ammoniaque qui est soluble, se transformer en antimoniate d'ammoniaque insoluble, sans dégager de traces d'ammoniaque.

Aussi lorsqu'on fait bouillir de l'acide méta-antimonique avec de l'ammoniaque, n'obtient-on pas de sel soluble, parce que sous l'influence de la chaleur le seul composé qui puisse prendre naissance est l'antimoniate d'ammoniaque, qui est insoluble dans l'eau.

Les autres méta-antimoniates sont insolubles, et s'obtiennent par double décomposition.

COMBINAISON DE L'ANTIMOINE AVEC L'HYDROGÈNE.

Lorsque l'antimoine se trouve en présence de l'hydrogène, à l'état naissant, ces deux corps s'unissent et forment une combinaison gazeuse qui présente une certaine analogie avec l'hydrogène arsénié.

Si l'on verse quelques gouttes d'un sel d'antimoine dans un flacon qui dégage de l'hydrogène, on produit un gaz qui brûle avec une flamme jaune en laissant déposer de l'oxide d'antimoine.

Ce gaz, en passant à travers un tube incandescent, donne un anneau miroitant d'antimoine métallique.

L'hydrogène antimonié est inodore, insoluble dans l'eau et dans les dissolutions alcalines ; on ne l'a jamais obtenu débarrassé complètement d'hydrogène : sa composition est inconnue ; il est probable qu'elle correspond à celle de l'hydrogène arsénié.

CARACTÈRES DES SELS D'ANTIMOINE.

Les sels d'antimoine se reconnaissent aux caractères suivants :

Potasse. — Précipité blanc d'oxide d'antimoine hydraté, soluble dans un grand excès d'alcali.

Ammoniaque. — Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.

Carbonates de potasse, de soude et d'ammoniaque. — Précipité blanc

d'oxide d'antimoine, insoluble dans un excès de précipitant ; il se produit en même temps un dégagement d'acide carbonique.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc, qui paraît dû uniquement à l'action de l'eau, car il ne se forme pas dans des liqueurs concentrées.

Cyanoferride de potassium. — Pas de précipité.

Tannin. — Précipité blanc.

Sulphhydrate d'ammoniaque. — Précipité jaune-rougeâtre, soluble dans un excès de sulphhydrate. Ce réactif est le plus généralement employé pour caractériser l'antimoine.

Acide sulfhydrique. — Précipité jaune-rougeâtre, qui se forme même dans les liqueurs acides.

Une lame de zinc ou de fer précipite l'antimoine de ses dissolutions sous la forme d'une poudre noire.

Les sels d'antimoine ont tous une réaction acide. Ils sont en général décomposés par l'eau. Les acides et particulièrement l'acide chlorhydrique, l'acide tartrique et diverses substances organiques, s'opposent à cette décomposition. Tous les sels d'antimoine sont vomitifs et vénéneux.

Dosage de l'antimoine.

L'antimoine est un métal dont le dosage présente d'assez grandes difficultés.

Pour faire entrer l'antimoine en dissolution, on doit le traiter par l'eau régale contenant un excès d'acide chlorhydrique ; comme la plupart des dissolutions d'antimoine se décomposent lorsqu'on les étend d'eau, on doit les mélanger à un grand excès d'acide tartrique qui les préserve de cette décomposition.

On fait alors passer dans la dissolution de l'acide sulfhydrique qui précipite l'antimoine à l'état de sulfure d'antimoine ; une partie de ce sulfure reste d'abord en dissolution ; on doit maintenir la liqueur pendant quelque temps à une douce chaleur pour déterminer le dépôt de sulfure d'antimoine qui est alors complet.

Le sulfure d'antimoine étant une fois précipité, on le lave, on le sèche à une chaleur très douce, et on en détermine le poids ; mais cette pesée ne fait pas connaître la proportion d'antimoine ; car ce métal peut se trouver dans la dissolution à l'état de sesqui-oxide d'antimoine Sb^2O^3 , ou d'acide antimonique Sb^2O^5 , et donne alors un sulfure d'antimoine correspondant à l'un ou à l'autre de ces degrés d'oxidation ; il faut nécessairement déterminer par l'analyse les quantités de soufre et de métal contenues dans le sulfure d'antimoine.

On peut employer pour cette détermination deux méthodes différentes.

Dans la première méthode, on traite un poids connu du sulfure d'antimoine par de l'acide azotique fumant, qui transforme le sulfure en acide

sulfurique, en soufre, et en antimoniate d'antimoine. On apprécie la quantité d'acide sulfurique au moyen d'un sel de barite; on dissout l'antimoniate d'antimoine dans l'acide chlorhydrique, auquel on ajoute de l'acide tartrique pour que la liqueur ne se trouble pas par l'eau, et l'on obtient un résidu de soufre que l'on pèse. On a donc déterminé le soufre du sulfure d'antimoine, en partie à l'état de soufre, et en partie à l'état de sulfate de barite; l'antimoine se dose par différence.

Dans la seconde méthode, on apprécie la quantité d'antimoine contenue dans le sulfure, en réduisant un poids connu de ce sulfure par l'hydrogène : l'expérience se fait dans une petite ampoule en verre que l'on chauffe à la lampe à alcool; il se forme de l'acide sulfhydrique qui se dégage, et de l'antimoine métallique qui reste dans l'ampoule; cette détermination n'est pas d'une grande exactitude, car on ne peut empêcher, dans la réaction de l'hydrogène sur le sulfure d'antimoine, la production d'une certaine quantité d'hydrogène antimonié qui se dégage avec l'acide sulfhydrique.

PROTOCHLORURE D'ANTIMOINE. Sb^2Cl^3 .

Le protochlorure d'antimoine était connu autrefois sous le nom de *beurre d'antimoine*, à cause de sa consistance butireuse; il cristallise en tétraèdres incolores qui sont fusibles et volatils à une température peu élevée. Sa densité de vapeur est de 8,10.

Le protochlorure d'antimoine est déliquescent, soluble sans décomposition dans une petite quantité d'eau, et surtout dans une liqueur acide; mais lorsqu'on le met en contact avec une proportion d'eau considérable, il se décompose en donnant de l'acide chlorhydrique qui devient libre, et un sel basique insoluble que l'on appelait autrefois *poudre d'algaroth*, et qui a pour formule : $Sb^2Cl^3, (Sb^2O^3)^2, HO$.

En traitant par l'eau chaude le chlorure d'antimoine dissous dans l'acide chlorhydrique, on obtient, d'après M. Péligot, des cristaux denses et brillants qui se déposent par le refroidissement de la liqueur, et qui ont pour formule : $Sb^2Cl^3, 5Sb^2O^3$.

Ces deux oxichlorures d'antimoine se transforment en oxide d'antimoine par des lavages prolongés.

La dissolution de protochlorure d'antimoine n'est plus troublée par l'eau, quand on y ajoute de l'acide tartrique.

Le chlorure d'antimoine se combine à l'acide chlorhydrique, et forme un chlorhydrate de chlorure d'antimoine que l'on nommait autrefois *beurre d'antimoine liquide*.

L'acide azotique transforme rapidement le chlorure d'antimoine en acide antimonique ou en antimoniate d'antimoine.

Le chlorure d'antimoine anhydre absorbe l'ammoniaque, et forme un composé qui a pour formule : Sb^2Cl^3, AzH^3 .

Il produit des chlorures doubles en se combinant avec plusieurs chlorures métalliques, et particulièrement avec les chlorures des métaux alcalins et avec le chlorhydrate d'ammoniaque.

Préparation.

On prépare le protochlorure d'antimoine :

1° En distillant 1 partie d'antimoine avec 2 p. de bichlorure de mercure;

2° En dissolvant le sulfure d'antimoine dans l'acide chlorhydrique: $Sb^2S^3 + 3HCl = Sb^2Cl^3 + 3HS$;

3° En attaquant l'antimoine par une eau régale formée de 1 p. d'acide azotique et 4 p. d'acide chlorhydrique, évaporant la dissolution à sec et distillant le résidu ;

4° En distillant un mélange de sel marin et de sulfate d'antimoine ;

5° En faisant passer du chlore sur l'antimoine ou le sulfure d'antimoine en excès.

Usages.

Le chlorure d'antimoine est employé en médecine comme caustique; et peut servir à cautériser les morsures des chiens enragés.

Les armuriers s'en servent pour bronzer les canons de fusil; il forme à la surface de l'arme une couche brune, métallique, qui préserve le fer d'une oxidation ultérieure.

PERCHLORURE D'ANTIMOINE. Sb^2Cl^5 .

Ce corps correspond à l'acide antimonique; il est blanc ou légèrement jaunâtre, liquide et très volatil; il répand à l'air des fumées blanches suffocantes. L'eau le transforme d'abord en un hydrate cristallin, et le décompose ensuite en acide chlorhydrique et acide antimonique: $Sb^2Cl^5 + 5HO = Sb^2O^5 + 5HCl$.

Le perchlorure d'antimoine s'unit à l'ammoniaque et à l'acide sulfhydrique.

Le sulfure d'antimoine traité à chaud par le chlore sec se change, d'après M. H. Rose, en un composé qui a pour formule: $Sb^2Cl^5, 3SCL$. Ce corps est blanc, pulvérulent et se décompose à 300° en chlore, en chlorure de soufre et en protochlorure d'antimoine.

On prépare le perchlorure d'antimoine en chauffant l'antimoine réduit en petits fragments dans un courant de chlore sec. On se sert d'un appareil semblable à celui qui a été indiqué pour la préparation des chlorures de phosphore (pl. 13, fig. 5).

Pour débarrasser le perchlorure d'antimoine de l'excès du chlore qu'il tient en dissolution, on le distille dans une cornue de verre bien sèche, et l'on rejette les premières portions passées à la distillation, qui entraînent le chlore libre.

BROMURE D'ANTIMOINE. — IODURE D'ANTIMOINE. — FLUORURE D'ANTIMOINE.

Le bromure d'antimoine a la plus grande analogie avec le chlorure. On le prépare, d'après Sérullas, en unissant directement le brome et l'antimoine. Ce métal brûle dans la vapeur de brome comme dans le chlore, et produit un protobromure, Sb^2Br^3 , qui cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 90° , volatiles à 270° , déliquescentes, et se décomposant en oxibromure par le contact d'une grande quantité d'eau.

Le proto-iodure d'antimoine est d'un rouge foncé; il se décompose dans l'eau en acide iodhydrique et en oxi-iodure d'antimoine.

Le fluorure d'antimoine, Sb^2F^3 , obtenu en dissolvant le protoxide d'antimoine dans l'acide fluorhydrique, se présente en cristaux incolores, solubles dans l'eau sans décomposition.

Les combinaisons de l'antimoine avec le brome, l'iode et le fluor, qui correspondent au perchlorure Sb^2Cl^5 , n'ont pas été examinées.

SULFURES D'ANTIMOINE.

Il existe deux sulfures d'antimoine; l'un correspond au protoxide d'antimoine, il a pour formule : Sb^2S^3 ; l'autre correspond à l'acide antimoinique, il est représenté par Sb^2S^5 . D'après M. H. Rose, il existerait un troisième sulfure d'antimoine, ayant pour formule : SbS .

PROTOSULFURE D'ANTIMOINE. Sb^2S^3 .

Le protosulfure d'antimoine est le minerai d'antimoine le plus abondant. Il est d'un gris bleuâtre, métallique, éclatant, lamelleux, fragile et assez tendre. Il cristallise en prismes tétraèdres ou en aiguilles. Sa densité est de 4,62. Il a ordinairement pour gangues le quartz, le sulfate de barite, la pyrite de fer.

Le protosulfure d'antimoine est très fusible, et peut fondre à la flamme d'une bougie; on profite de cette fusibilité pour le débarrasser de sa gangue; il est volatil, et peut être distillé dans un courant d'azote ou d'acide carbonique.

Il se grille très facilement, et se transforme en oxide et en oxisulfure, sans produire de sulfate.

Le charbon le décompose sous l'influence d'une chaleur blanche en sulfure de carbone qui se dégage, et en antimoine métallique qui retient encore du soufre. Il est complètement désulfuré par l'hydrogène à la chaleur rouge.

Le fer et les autres métaux décomposent ce sulfure, et en éliminent l'antimoine métallique.

Les oxides l'attaquent facilement. L'acide chlorhydrique concentré le dissout sous l'influence d'une faible chaleur, en produisant de l'acide sulfhydrique; c'est ainsi que l'on prépare ordinairement l'acide sulfhydrique pur dans les laboratoires.

Les alcalis et les carbonates alcalins décomposent le sulfure d'antimoine par voie humide ou par voie sèche, et produisent du sulfure de potassium et une combinaison de protoxide d'antimoine et de potasse : $\text{Sb}^2\text{S}^3 + 4\text{KO} = \text{KO}, \text{Sb}^2\text{O}^3 + 3\text{KS}$. Comme le sulfure d'antimoine peut se combiner avec les sulfures alcalins, dans la réaction précédente une partie du sulfure d'antimoine non décomposé s'unit au sulfure de potassium pour former un sulfosel.

Le sulfure d'antimoine fondu avec le cyanure de potassium donne du sulfo-cyanure de potassium (KC_yS^2), et un culot d'antimoine métallique.

Le nitre attaque vivement le sulfure d'antimoine au rouge sombre; il se forme de l'antimoniade et du sulfate de potasse.

On peut obtenir le sulfure d'antimoine hydraté, en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution d'un sel d'antimoine. Il se produit alors un précipité d'un beau jaune orangé. Ce sulfure est très soluble dans les sulfures alcalins et dans les alcalis, et forme des sulfosels qui sont incolores; il se déshydrate sous l'influence d'une température peu élevée, et devient d'un gris noir métallique. Il s'altère promptement à l'air.

Le sulfure d'antimoine anhydre peut être obtenu artificiellement, en fondant au rouge un mélange de soufre et de protoxide d'antimoine, ou de soufre et d'antimoniade de protoxide d'antimoine; il se dégage de l'acide sulfureux, et il se produit du protosulfure Sb^2S^3 , qui cristallise en prismes réguliers d'un éclat métallique, et dont la fusibilité est moindre que celle du sulfure naturel qui contient toujours un peu de sulfo-antimoniade de plomb.

PERSULFURE D'ANTIMOINE Sb^2S^5 .

Ce corps s'obtient en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution acide de perchlorure d'antimoine.

On prépare encore le persulfure d'antimoine, en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans un antimoniade alcalin; le précipité doit être lavé avec de l'acide chlorhydrique faible.

Le persulfure d'antimoine, se décomposant facilement par la chaleur, ne peut être préparé en fondant le soufre avec l'antimoine ou le protosulfure d'antimoine.

Sa couleur est d'un jaune très vif quand il est hydraté; la chaleur le déshydrate d'abord, et le décompose ensuite en soufre et en protosulfure d'antimoine.

Le persulfure d'antimoine se combine avec les sulfures alcalins, et joue le rôle de sulfacide. Il décompose les dissolutions bouillantes de carbonate de soude et de sulfure de sodium, et en chasse avec effervescence l'acide carbonique ou l'acide sulhydrique. Parmi les fulfo-antimoniates, on distingue surtout celui de soude : $(\text{NaS})^3, \text{Sb}^2\text{S}^5$, qui est quelquefois employé en médecine. Ce sel cristallise en tétraèdres réguliers, incolores ou d'un jaune pâle, très solubles dans l'eau, décomposables par les acides qui agissent sur le sulfure de sodium, et éliminent le persulfure d'antimoine qui se précipite à l'état d'hydrate.

On prépare le sulfo-antimoniate de soude, en faisant un mélange intime de 18 p. de protosulfure d'antimoine en poudre impalpable, 12 p. de carbonate de soude sec, 13 p. de chaux et 3 p. $1/4$ de soufre. On triture ce mélange pendant environ une demi-heure, on l'introduit dans un flacon qu'on achève de remplir avec de l'eau, et on abandonne la liqueur à elle-même pendant deux ou trois jours, en ayant soin d'agiter de temps en temps le flacon. On filtre et on évapore la dissolution d'abord à feu nu, et ensuite dans la machine pneumatique. On obtient bientôt des cristaux volumineux de sulfo-antimoniate de soude, qui ont pour formule : $(\text{NaS})^3, \text{Sb}^2\text{S}^5, 18\text{HO}$.

Ce sel traité par un acide, donne un précipité de persulfure d'antimoine hydraté très pur.

KERMÈS. — SOUFRE DORÉ. — OXISULFURES D'ANTIMOINE.

On donne le nom de kermès à un corps d'un jaune brun, que l'on obtient en traitant par l'eau bouillante le produit de la réaction d'un alcali ou d'un carbonate alcalin sur le sulfure d'antimoine.

Le kermès est un médicament très usité en pharmacie; on le prépare par deux méthodes principales que nous allons décrire.

1° *Par la voie sèche.* — On fait fondre, dans un creuset, un mélange de 5 p. de sulfure d'antimoine et de 3 p. de carbonate de soude anhydre; la masse fondue est versée hors du creuset; on la laisse refroidir, on la pulvérise, et on la traite par 80 fois son poids d'eau bouillante: la liqueur filtrée abandonne par le refroidissement une substance pulvérulente d'un jaune brun, qui est le kermès: le résidu peut être traité deux ou trois fois par l'eau bouillante, et donner de nouvelles quantités de kermès. Cette substance doit être lavée avec soin, desséchée à une basse température, et conservée à l'abri de la lumière dans un vase fermé; elle s'altère spontanément; une partie du sulfure d'antimoine contenu dans le kermès se décompose en oxide d'antimoine et en soufre.

2° *Par la voie humide.* — On fait bouillir pendant trois quarts d'heure, 1 p. de sulfure d'antimoine réduit en poudre très fine avec 22 $1/2$ p. de carbonate de soude anhydre, et 250 p. d'eau; la liqueur filtrée laisse déposer le kermès en se refroidissant. L'eau-mère refroidie peut dissoudre

une nouvelle quantité de sulfure d'antimoine, et produire encore du kermès.

Les eaux-mères du kermès contiennent du sulfure d'antimoine, qui est maintenu en dissolution à la faveur du sulfure alcalin; traitées par un acide qui décompose le sulfure alcalin, elles laissent précipiter du sulfure d'antimoine hydraté que l'on nomme *soufre doré d'antimoine*, et qui est formé généralement par un mélange des deux sulfures d'antimoine Sb_2S_3 et Sb_2S_5 .

THÉORIE DE LA PRÉPARATION DU KERMÈS.

La théorie de la préparation du kermès, qui est restée pendant longtemps fort obscure, a été établie d'une manière définitive par les recherches de MM. Gay-Lussac, Berzélius, Liebig, H. Rose, Henry, etc.

D'après les dernières observations de M. H. Rose, le kermès est un mélange de sulfure d'antimoine et d'oxide d'antimoine cristallisé. Les différences que le kermès présente souvent dans sa couleur, doivent être attribuées à la présence d'une certaine quantité d'alcali qui se trouve dans le kermès à l'état de sulfosel.

En examinant le kermès au microscope, M. H. Rose a reconnu que ce corps n'était pas homogène, et qu'il contenait deux matières différentes: l'une, qui est blanche et cristalline, est l'oxide d'antimoine; l'autre, qui est colorée en brun et qui forme la plus grande partie du kermès, est du sulfure d'antimoine.

Ces résultats s'accordent du reste avec des expériences déjà anciennes de M. Gay-Lussac, qui démontraient que le kermès devait contenir un composé oxigéné, car, après avoir été fondu, il donnait de l'eau, lorsqu'on le soumettait à l'action d'un courant d'hydrogène.

Tous les faits relatifs au kermès trouvent aujourd'hui une explication satisfaisante. En effet, le sulfure d'antimoine se transforme, sous l'influence des alcalis, de la soude, par exemple en sulfure de sodium et en oxide d'antimoine qui reste combiné à la soude: $4NaO + Sb_2S_3 = NaO, Sb_2O_3 + 3NaS$. Lorsqu'on traite la masse par l'eau, on dissout la combinaison de protoxide d'antimoine et de soude, et le sulfure de sodium opère en même temps la dissolution d'une certaine quantité de sulfure d'antimoine non décomposé.

Comme le sulfure d'antimoine est plus soluble à chaud, dans une dissolution alcaline, que dans la même liqueur lorsqu'elle est refroidie, et que l'eau bouillante décompose la combinaison de soude et d'oxide d'antimoine, la liqueur doit laisser déposer par le refroidissement un mélange d'oxide d'antimoine et de sulfure d'antimoine; c'est ce mélange qui constitue le *kermès*.

Le sulfure d'antimoine, présentant la propriété de se combiner avec le

sulfure de potassium pour former un sulfo sel, peut aussi, dans sa précipitation, entraîner des traces de sulfure alcalin; cette circonstance explique la présence d'un alcali dans certains échantillons de kermès, et la différence de teinte qui existe entre le kermès et le sulfure d'antimoine hydraté.

L'oxide et le sulfure d'antimoine peuvent être fondus ensemble en toutes proportions, et se combiner ensuite avec des silicates terreux. Ces composés, obtenus ordinairement par le grillage incomplet du sulfure d'antimoine, portent les noms de *verre d'antimoine*, de *foie d'antimoine*, de *crocus*. Leur couleur varie avec la proportion d'oxide d'antimoine qu'ils contiennent.

Si l'oxide d'antimoine prédomine, la masse est transparente et d'un beau rouge; lorsque la proportion de sulfure augmente, elle devient grise, opaque et métallique.

Le *verre d'antimoine* contient 8 p. d'oxide et 1 p. de sulfure. Il est vitreux, rouge et transparent.

Le *crocus* contient 8 p. d'oxide pour 2 p. de sulfure; il est d'un rouge jaune et opaque.

Le *foie d'antimoine* est formé d'environ 8 p. d'oxide pour 4 p. de sulfure; il est très foncé et opaque.

Ces différents oxisulfures d'antimoine sont principalement employés dans la préparation de l'émétique et dans la médecine vétérinaire. Le bitartrate de potasse les décompose, et en sépare l'oxide d'antimoine avec lequel il produit l'émétique.

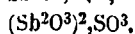
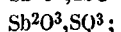
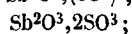
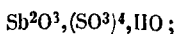
AZOTATE D'ANTIMOINE BASIQUE. $(Sb^2O^3)^2, AzO^5$.

On obtient ce sel en cristaux nacrés, en faisant dissoudre à froid l'oxide d'antimoine dans l'acide azotique fumant. Cet azotate est décomposé par l'eau et donne naissance, par un lavage prolongé, à de l'oxide d'antimoine pur.

L'antimoine traité par l'acide azotique concentré produit de l'antimoniate d'antimoine et des traces seulement d'azotate d'antimoine basique.

SULFATES D'ANTIMOINE.

Suivant M. Péligot, il existe quatre sulfates d'antimoine qui sont représentés par les formules suivantes :



Le sulfate neutre, $\text{Sb}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3$, n'est pas connu.

Le composé que l'on obtient en dissolvant l'antimoine ou l'oxide d'antimoine dans l'acide sulfurique concentré, est un sel acide; quand on le traite par l'eau, il donne des sels basiques.

M. Péligot représente l'oxide d'antimoine par une formule analogue à celle qu'il a proposée pour le sesqui-oxide d'uranium; il considère cet oxide comme formé par la combinaison de l'oxigène avec un composé binaire Sb^2O^2 , fonctionnant comme un radical qu'il appelle *antimonyle*. D'après cette hypothèse, les sulfates d'antimoine deviendraient :

$(\text{Sb}^2\text{O}^2), \text{O}, \text{SO}^3$	Sulfate neutre;
$(\text{Sb}^2\text{O}^2), \text{O}, 2\text{SO}^3$	Bisulfate;
$(\text{Sb}^2\text{O}^2), \text{O}, 4\text{SO}^3$	Quadrisulfate;
$(\text{Sb}^2\text{O}^2, \text{O})^2, \text{SO}^3$	Sulfate bibasique.

Les expériences de M. Péligot montrent clairement que le sesqui-oxide d'antimoine, semblable au sesqui-oxide d'uranium, possède une capacité de saturation différente de celle des autres sesqui-oxides, tels que ceux d'aluminium, de chrome, de fer et même de bismuth, et que cet oxide ne prend qu'un équivalent d'acide pour former des sels neutres.

Le sous-sulfate d'antimoine est quelquefois employé à la préparation de l'émétique. Il suffit en effet, pour obtenir ce dernier sel, de faire bouillir le sous-sulfate d'antimoine avec de la crème de tartre; l'émétique se dépose par le refroidissement de la liqueur.

On obtient le sulfate $\text{Sb}^2\text{O}^3, 4\text{SO}^3$ sous forme de cristaux aiguillés en traitant l'oxichlorure d'antimoine par l'acide sulfurique monohydraté; les cristaux doivent être desséchés dans le vide ou sur de la porcelaine dégourdie.

Le sulfate $\text{Sb}^2\text{O}^3, 2\text{SO}^3$ se prépare en traitant le protoxide d'antimoine par l'acide sulfurique de Nordhausen. Il se dépose de sa dissolution en petits cristaux brillants.

Enfin le sous-sulfate $\text{Sb}^2\text{O}^3, \text{SO}^3, 2\text{HO}$ s'obtient en soumettant à l'action de l'eau chaude les deux sels précédents.

Les *phosphates*, le *phosphite* et l'*arséniat*e d'antimoine sont sans intérêt, et d'ailleurs mal connus. L'émétique est le plus important des sels d'antimoine; il sera étudié dans la partie de cet ouvrage qui a rapport aux corps organiques.

ALLIAGES D'ANTIMOINE ET DE POTASSIUM.

La potasse et la soude sont réduites avec une grande facilité par le charbon, en présence de l'antimoine, et produisent des alliages qui peuvent contenir jusqu'au quart de leur poids de métal alcalin.

Ces alliages ont été surtout examinés par Geoffroy, Vauquelin et Sérullas.

On les obtient par plusieurs méthodes différentes, mais qui consistent en général à chauffer l'antimoine, son oxide ou son sulfure avec le produit de la calcination d'un sel organique à base alcaline. L'émétique, qui est un tartrate double de potasse et d'antimoine, donne directement, par la calcination dans un creuset de terre, un alliage d'antimoine très riche en potassium.

On prépare ordinairement l'alliage de potassium et d'antimoine en maintenant au rouge, pendant deux à trois heures, un mélange de 6 parties d'émétique et d'une partie de nitre ou de parties égales d'antimoine et de crème de tartre grillée. On trouve au fond du creuset une masse métallique, très dense, d'un gris bleuâtre, cassante, dont la texture est lamelleuse et métallique.

Cet alliage présente quelques unes des propriétés du potassium; exposé à l'air humide, il s'échauffe rapidement, et peut même enflammer les corps organiques avec lesquels on le met en contact. Projeté dans l'eau, il dégage de l'hydrogène et laisse un résidu d'antimoine; la liqueur retient de la potasse en dissolution.

Si on met cet alliage en contact avec le mercure, le potassium s'amalgame et l'antimoine se trouve isolé.

Lorsque les alliages de potassium et d'antimoine, au lieu d'être fondus et compactes, sont divisés dans un volume considérable de charbon, ils agissent alors instantanément sur l'air et l'eau, deviennent d'une excessive combustibilité, et sont même quelquefois pyrophoriques et fulminants.

D'après M. Sérullas, on obtient un alliage pouvant s'enflammer avec explosion sous l'influence de l'air humide, en calcinant pendant trois heures des mélanges intimes de 100 p. d'émétique et de 3 p. de noir de fumée, ou de 100 p. d'antimoine métallique, de 75 p. de crème de tartre grillée, et de 12 p. de noir de fumée.

Les creusets dans lesquels se fait la calcination, sont préalablement enduits d'une légère couche de charbon, pour que la masse n'y adhère pas; cette masse ne doit en être retirée qu'avec la plus grande précaution, et après le refroidissement du creuset. Si on découvrait le creuset encore chaud, il pourrait se produire une forte explosion qui lancerait de tous côtés des parcelles d'alliage incandescent.

Il arrive quelquefois que ces mélanges prennent feu spontanément dans un air humide; le contact d'une petite quantité d'eau les fait toujours détoner. M. Sérullas en a proposé l'emploi pour enflammer la poudre sous l'eau.

Lorsque ces alliages sont faits avec de l'antimoine contenant de l'arsenic, ils donnent dans leur contact avec l'eau un gaz dont l'odeur est

fortement alliée; d'après Sérullas, on pourrait reconnaître ainsi des traces d'arsenic dans l'antimoine.

ANTIMOINE ET FER.

Lorsqu'on expose à une température blanche, dans un creuset brasqué, un mélange de 70 p. d'antimoine et 30 p. de fer, on obtient un alliage très dur, blanc et peu magnétique, qui devient plus dur encore quand on augmente la proportion de fer. Cet alliage présente la propriété de produire des étincelles quand on le lime. Ses principales propriétés ont été examinées par Réaumur; on lui donne souvent le nom d'*alliage de Réaumur*. Il se forme toujours quand on réduit le sulfure d'antimoine par un excès de fer.

ANALYSE DES ALLIAGES D'ANTIMOINE ET D'ÉTAIN.

Les fausses monnaies blanches sont quelquefois faites avec de l'étain durci par de l'antimoine; elles contiennent ordinairement du plomb. Un grand nombre d'ustensiles sont fabriqués avec des alliages d'antimoine et d'étain; il est utile de pouvoir déterminer par l'analyse les quantités de ces deux métaux qui se trouvent dans un alliage.

L'antimoine et l'étain présentent un grand nombre de propriétés communes: aussi leur séparation est assez difficile. Les dissolutions de ces deux métaux sont précipitées par les sulfures alcalins; les sulfures d'antimoine et d'étain sont également solubles dans un excès de sulfure alcalin; le zinc et le fer les précipitent de leurs dissolutions; les chlorures d'étain et d'antimoine sont à peu près également volatils.

Nous ferons connaître les méthodes que l'on peut employer pour séparer dans une analyse l'étain de l'antimoine.

La première méthode est due à M. Chaudet. Elle consiste à fondre l'alliage sous une couche de charbon ou de borax, avec une quantité d'étain telle, qu'après la fusion, l'alliage contienne au moins 20 p. d'étain pour 1 p. d'antimoine. On le fait ensuite bouillir avec l'acide chlorhydrique; l'étain entre seul en dissolution, et l'antimoine reste sous la forme d'une poussière noire et métallique qu'on lave et dont on détermine le poids.

M. Gay-Lussac a indiqué une méthode plus simple, qui consiste à dissoudre un poids connu de l'alliage dans de l'acide chlorhydrique contenant une petite quantité d'acide azotique. Quand la dissolution est opérée, on y plonge une lame d'étain qui précipite l'antimoine dont on détermine le poids; l'étain peut être obtenu par soustraction, pour apprécier exactement la proportion d'étain; on opère, dans une seconde expérience, sur un poids connu du même alliage, on précipite les deux

métaux par un barreau de zinc ; on pèse les métaux précipités , et l'on retranche de leur poids celui de l'antimoine qui est connu ; le reste donne la proportion d'étain.

M. Levol a fait connaître un nouveau procédé de séparation de l'antimoine et de l'étain. On réduit l'alliage en lame mince ; on en traite à chaud une certaine quantité (2 gr. par exemple) par un excès d'acide chlorhydrique concentré ; après quelques minutes d'ébullition , on ajoute à la liqueur , et par petites quantités à la fois , une solution saturée de chlorate de potasse jusqu'à ce que l'alliage soit entièrement dissous : on précipite les deux métaux par un barreau de zinc pur ; on enlève le zinc en le débarrassant par des lavages du dépôt métallique qui l'enveloppe ; on fait bouillir la liqueur et le précipité métallique avec une proportion d'acide chlorhydrique égale à la quantité même de cet acide qui avait été employée en premier lieu pour dissoudre l'alliage. L'étain rentre en dissolution , et après 25 à 30 minutes d'ébullition , l'antimoine reste tout à fait pur , sous forme d'une poudre noire très ferme qu'on recueille sur un petit filtre , qui est ensuite lavée avec de l'eau distillée , desséchée à une douche chaleur , puis pesée rapidement afin d'éviter l'oxidation du métal.

La dissolution et les eaux de lavage qui contiennent l'étain sont traitées par l'hydrogène sulfuré qui précipite l'étain à l'état de sulfure. Ce dernier composé est converti par le grillage , dans un creuset de platine , en acide stannique , dont le poids fait connaître la proportion d'étain contenue dans l'alliage soumis à l'analyse.

Dans le procédé de M. Levol , la substitution du chlorate de potasse à l'acide azotique , pour opérer la dissolution des alliages d'étain et de plomb , a pour but de transformer le protochlorure d'étain en perchlore , qui , en présence de l'acide chlorhydrique , fait entrer facilement l'antimoine en dissolution : $2\text{Sb} + 3\text{SnCl}^2 = \text{Sb}^2\text{Cl}^3 + 3\text{SnCl}$.

TRAITEMENT DES MINERAIS D'ANTIMOINE.

Le traitement des minerais d'antimoine comprend deux opérations distinctes. La première a pour objet de séparer par simple fusion le sulfure d'antimoine de sa gangue , et donne le sulfure d'antimoine connu sous le nom d'*antimoine cru*. La seconde opération a pour but de réduire le sulfure d'antimoine , et d'en extraire l'antimoine métallique appelé *régule d'antimoine*.

On a proposé différents appareils pour opérer la liquation du sulfure d'antimoine ; le fourneau qui est le plus généralement usité , est celui dans lequel on emploie une série de pots en terre cuite ajustés les uns sur les autres ; chaque four contient environ 64 pots ; on les chauffe gra-

duellement avec du bois de sapin pour fondre le sulfure d'antimoine qui tombe alors dans les pots inférieurs.

Nous donnons (pl. 31, fig. 6 et 7) un fourneau à cylindres employé par M. Panserat pour la fusion des minerais d'antimoine.

Il est beaucoup plus économique, comme on le fait en Allemagne, d'opérer la fusion dans un four à réverbère à sole circulaire ou elliptique, et inclinée de telle sorte que tout le sulfure d'antimoine, au fur et à mesure qu'il se sépare par liquation, vienne se réunir dans un bassin placé dans la partie la moins chaude du four, ou s'écoule au dehors dans une chaudière disposée pour le recevoir.

L'antimoine cru ainsi obtenu n'est pas toujours employé dans cet état, à la préparation de l'antimoine métallique; on le soumet souvent au grillage, dans des fourneaux à réverbère ordinaires, pour le transformer en oxide.

Le minerai grillé est alors mêlé avec du charbon dans la proportion de 65 p. de sulfure grillé, et 8 à 10 p. de charbon en poudre, et introduit dans des creusets qui sont portés à la chaleur rouge. Le charbon a été préalablement arrosé d'une forte dissolution de carbonate de soude qui a pour objet de réduire une partie du sulfure d'antimoine en formant du sulfure de sodium.

Quand la fusion est terminée, on trouve au fond du creuset de l'antimoine métallique recouvert de scories qui portent le nom de *crocus*, et qui sont employées en médecine vétérinaire.

L'antimoine de *première fonte* n'est pas pur; pour le purifier on le fond une seconde fois avec les scories précédentes et une certaine quantité de minerai grillé.

100 p. de sulfure d'antimoine donnent environ 45 p. d'antimoine métallique.

On a essayé pendant longtemps de préparer de l'antimoine en réduisant le sulfure par le fer, en présence du charbon et des alcalis; mais ce procédé a été généralement abandonné, parce que le fer se combinait à l'antimoine, et donnait un métal de mauvaise qualité.

Préparation de l'antimoine pur.

L'antimoine connu dans le commerce sous le nom de *régule d'antimoine*, n'est pas pur; il contient du soufre, du fer, du plomb, et principalement de l'arsenic dont la séparation est toujours difficile.

Pour enlever l'arsenic, le procédé le plus simple consiste à transformer l'arsenic et l'antimoine en arséniate de soude, et en antimoniante de soude neutre et anhydre; le premier de ces sels peut être enlevé au moyen de l'eau chaude qui le dissout, tandis que l'antimoniante de soude est insoluble.

Pour oxider l'antimoine et l'arsenic, M. Wœhler conseille de chauffer

dans un creuset de Hesse, un mélange de 1 p. d'antimoine, de 1 1/4 p. de nitre, et 1/2 p. de carbonate de potasse, ou mieux de carbonate de soude anhydre.

La matière, après avoir été maintenue au rouge pendant une heure environ, est retirée du creuset pendant qu'elle est encore chaude. On la pulvérise après son refroidissement, et on la soumet à l'action de l'eau bouillante qui enlève les sels solubles. Le précipité insoluble doit être parfaitement lavé. Il consiste en antimoniate de soude. On'en retire l'antimoine en le faisant fondre dans un creuset avec la moitié de son poids de tartre.

L'antimoine ainsi préparé retient du potassium dont on se débarrasse en traitant le métal, réduit en poudre fine, par de l'eau jusqu'à ce qu'elle ne soit plus alcaline; la poudre métallique est ensuite fondue en culot.

On pourrait obtenir aussi l'antimoine pur en réduisant par le charbon ou l'hydrogène, l'acide antimonique ou l'oxide d'antimoine.

M. Liebig conseille de purifier l'antimoine en chauffant au rouge, dans un creuset de terre, 16 p. d'antimoine du commerce réduit en poudre grossière, avec 1 p. de sulfure d'antimoine naturel, et 2 p. de carbonate de soude sec. Le culot d'antimoine séparé des scories, est fondu de nouveau avec du carbonate de soude, et maintenu pendant deux heures en fusion avec ce sel. Ce procédé de purification de l'antimoine est fondé sur la propriété que possède le sulfure d'arsenic, de s'unir au sulfure de sodium produit par la réaction du sulfure d'antimoine sur le carbonate de soude.

D'après M. Berthier, on peut encore préparer l'antimoine, à l'état de pureté, par le procédé suivant :

On fait fondre au rouge, dans un creuset de terre surmonté de son couvercle, un mélange de 100 p. de sulfure d'antimoine, 42 p. de limaille de fer, 10 p. de sulfate de soude anhydre, et 2 p. de charbon de bois. Le sulfate de soude est ramené par le charbon à l'état de sulfure de sodium, dans lequel se dissolvent les sulfures d'arsenic et de fer, tandis que l'antimoine réduit à l'état métallique occupe le fond du creuset. Comme ce métal retient encore une petite quantité de sulfure d'antimoine, il faut le fondre une seconde fois avec du carbonate de soude.

RECHERCHES DE L'ANTIMOINE OU DE SES COMPOSÉS DANS LES CAS D'EMPOISONNEMENT.

La marche à suivre pour la recherche de l'antimoine dans les cas d'empoisonnement est à peu près la même que celle déjà indiquée pour la recherche de l'arsenic (voy. t. 1^{er}, p. 206). On doit seulement apporter une légère modification dans le procédé général de destruction des matières organiques. D'après MM. Flandin et Danger, il faut dissoudre d'a-

bord, à une basse température, les matières animales dans l'acide sulfurique; laisser refroidir, et ajouter par fragments au liquide noirâtre de l'azotate de soude (25 grammes d'azotate pour 33 grammes d'acide sulfurique, et 100 grammes de chair); chauffer modérément quelques instants encore, et terminer enfin la carbonisation selon la méthode ordinaire. Le charbon, préalablement broyé, doit être repris à chaud par l'eau distillée légèrement aiguisée d'acide tartrique, et le liquide traité dans l'appareil de Marsh.

On comprendra facilement le rôle que remplissent ici l'azotate de soude et l'acide tartrique. L'acide sulfurique seul ne pourrait transformer un composé d'antimoine mêlé aux matières animales, qu'en sulfate qui est peu soluble, tandis que l'azotate de soude et l'acide tartrique ont pour objet de le convertir d'abord en antimoniate, puis en sel double éminemment soluble.

M. Millon a proposé le procédé suivant qui donne aussi de bons résultats. On met en contact dans un ballon de verre, les matières suspectes avec la moitié de leur poids d'acide chlorhydrique. On abandonne le mélange sur un bain de sable chaud, qui ne doit pas néanmoins mettre l'acide en ébullition. Après cinq ou six heures de digestion, on chauffe davantage, et dès que le liquide bout, on y fait tomber du chlorate de potasse par petites pincées. On ajoute ainsi de 15 à 16 grammes de chlorate par 100 grammes de matière; cette addition, qui se fait en agitant le ballon, doit durer quinze minutes environ. Dès qu'elle est terminée, on filtre la liqueur bouillante; le filtre retient une matière jaune ou brune, résinoïde, insoluble, dont la quantité varie avec la nature des tissus. On lave le filtre et le produit insoluble avec un peu d'eau distillée; puis on plonge une lame d'étain dans la liqueur filtrée qui est limpide et souvent incolore. Si l'antimoine est abondant, l'étain noircit fortement. Dans le cas contraire, il se ternit à peine et se recouvre de quelques points noirs. Après un séjour de vingt-quatre heures dans la liqueur acide, on sépare la lame d'étain qui trempait dans la dissolution, on l'introduit dans un petit flacon, et on l'arrose avec une quantité d'acide chlorhydrique suffisante pour le dissoudre à froid, après quelques heures de contact. Si quelques parcelles noirâtres restaient en suspension dans la liqueur, on en opère la dissolution avec quelques gouttes d'eau régale; les dissolutions acides sont ensuite portées dans l'appareil de Marsh.

Mais, en faisant usage de l'appareil de Marsh, sous quel état faut-il recueillir l'antimoine? Peut-on se contenter de l'obtenir sous forme de taches? Nous avons vu (t. 1^{er}, p. 212) que l'on pouvait confondre facilement des taches d'antimoine avec des taches d'arsenic, ou d'oxisulfure de zinc, ou même de divers autres composés sulfurés mêlés à des produits organiques incomplètement brûlés. L'anneau qu'on obtient

en brûlant le gaz hydrogène antimonié dans l'appareil recommandé par l'Académie des sciences, peut donner des réactions plus nettes que de faibles taches; mais s'il est lui-même peu apparent, s'il est mélangé à des matières étrangères, il est possible qu'un expert ne puisse lui faire subir toute la série des réactions propres à caractériser l'antimoine. Dans ces éventualités, comme dans les cas possibles de mélange d'arsenic et d'antimoine, il nous paraît plus sûr de recourir à l'appareil de MM. Flandin et Danger dans lequel les matières organiques sont complètement brûlées, et qui ne donne plus dans le tube à combustion D (voy. t. 1^{er} p. 211, et pl. 13, fig. 4) que des produits inorganiques, qu'il est facile de séparer par les moyens connus d'analyse. Cet appareil présente même l'avantage de séparer nettement l'acide arsénieux d'avec l'oxide d'antimoine. En effet, l'oxide d'antimoine ou l'antimoniate d'antimoine restent en totalité dans le tube D; tandis que l'acide arsénieux est entraîné, en partie du moins, avec l'eau de combustion jusque dans la capsule F.

On doit toujours essayer l'oxide d'antimoine qui se trouve dans le tube à combustion D. A cet effet, on le dissout dans l'acide chlorhydrique en présence de l'acide tartrique, et l'on traite la dissolution soit par les divers réactifs de l'antimoine, soit par l'appareil de Marsh, qui donne alors des taches et un anneau de métal.

D'après les recherches de MM. Orfila, Flandin, Danger et Millon, l'antimoine (à l'état de combinaison soluble, tel que l'évétique) traverse rapidement l'économie animale; il est facilement éliminé avec les urines. C'est donc plutôt un médicament qu'un poison. Cependant, dans quelques circonstances, selon M. Millon, ce métal paraît pouvoir séjourner dans les tissus et s'y fixer même avec persistance. A la suite d'un empoisonnement aigu, les organes dans lesquels il se concentre, et où il faut particulièrement le chercher, sont le foie, la rate et les reins.

CUIVRE.

Le cuivre est connu de toute antiquité. Il se trouve à l'état natif et cristallisé sous des formes différentes qui dérivent du cube; mais le plus souvent, il est en masses amorphes, en fragments, en feuillets ou en grains. Le cuivre est d'un brun rouge très éclatant; il acquiert une odeur désagréable par le frottement entre les doigts; il est très malléable et très ductile; le cuivre occupe le troisième rang parmi les métaux pour la malléabilité, et le cinquième pour la ductilité; il est plus dur que l'or et que l'argent. Après le fer, c'est le plus tenace de tous les métaux; un fil de

cuivre de 2 millimètres de diamètre exige un poids de 137 kilogrammes pour se rompre.

La densité du cuivre fondu est de 8,780 ; celle du cuivre étiré en fils est de 8,96. Le cuivre entre en fusion à la température de 27° du pyromètre, ce qui correspond environ à 788° centigrades. Il cristallise par le refroidissement en rhomboédres, tandis que par voie humide il cristallise en cubes.

Le cuivre porté à une température très élevée se volatilise sensiblement et produit des vapeurs qui donnent à la flamme une belle couleur verte ; il n'est pas cependant très volatil. M. Berthier ayant chauffé pendant longtemps ce métal à la température d'un four à porcelaine, reconnut qu'il n'avait perdu que 1/2 p. 100 de son poids.

Le cuivre a peu d'affinité pour l'oxygène ; il se conserve indéfiniment sans altération dans l'air et l'oxygène secs. Mais lorsqu'on le maintient dans l'air humide, il se recouvre d'une couche verte que l'on nomme improprement *vert de gris*, et qui est un hydrocarbonate de cuivre.

Quand on chauffe le cuivre à l'air, à une température peu élevée, il se forme à la surface du métal une couche rougeâtre de protoxide de cuivre. Si l'on prolonge l'action de l'oxygène, le protoxide de cuivre se change en bi-oxyde qui est noir.

Le cuivre ne décompose l'eau qu'avec une extrême lenteur, et seulement à une température très élevée ; il ne la décompose pas à froid, même sous l'influence des acides les plus énergiques.

L'acide azotique attaque le cuivre, et produit de l'azotate de bi-oxyde de cuivre et du deutoxyde d'azote.

L'acide sulfurique étendu n'agit pas sur le cuivre ; mais si l'acide est concentré, et qu'on élève la température, il se forme du sulfate de cuivre et de l'acide sulfureux. Lorsqu'on mouille des feuilles de cuivre avec de l'acide sulfurique étendu, et qu'on les expose à l'air, il se produit du sulfate de cuivre. Nous rappellerons que M. Gay-Lussac a proposé d'analyser l'air atmosphérique au moyen d'une lame de cuivre humectée d'acide sulfurique étendu.

L'acide chlorhydrique attaque le cuivre assez difficilement, et seulement lorsque ce métal est divisé ; il se produit du protochlorure de cuivre.

L'eau régale dissout le cuivre rapidement.

Les acides organiques déterminent en peu de temps l'oxydation du cuivre ; les huiles grasses et les graisses agissent de la même manière.

L'ammoniaque dissout le cuivre sous l'influence de l'oxygène de l'air ; il se forme du deutoxyde de cuivre, qui entre en dissolution dans l'ammoniaque, et la colore en bleu.

On peut fondre du nitre dans un vase de cuivre sans l'attaquer sensiblement ; cependant, à une température rouge, le cuivre est oxydé par le nitre.

Les dissolutions étendues de sel marin dissolvent très rapidement le cuivre ; celles qui sont concentrées ne l'attaquent pas sensiblement.

Le soufre, le phosphore, l'arsenic, le chlore, le brome et la plupart des métaux s'unissent directement au cuivre. Quelques unes de ces combinaisons se font avec dégagement de chaleur et de lumière. Une très petite quantité de phosphore ou d'arsenic suffit pour blanchir le cuivre, et le rendre dur et cassant.

Le carbone ne s'unit pas en proportions définies avec le cuivre. Ce métal, tenu longtemps en fusion dans un creuset brasqué, n'augmente pas sensiblement de poids,

Le cuivre se combine avec l'oxygène dans les rapports suivants :

Protoxide de cuivre. . . .	Cu^2O ;
Deutoxide de cuivre . . .	CuO ;
Oxide intermédiaire , . .	$\text{Cu}^5\text{O}^8 = (\text{Cu}^2\text{O})^2, \text{CuO}$;
Peroxide de cuivre. . . .	CuO^2 ;
Acide cuivrique ;	Non analysé.

PROTOXIDE DE CUIVRE. Cu^2O .

Le protoxide de cuivre anhydre est d'un rouge rosé, inaltérable à l'air et très fusible ; chauffé au contact de l'air, il se change rapidement en bi-oxide. Les acides étendus le décomposent en cuivre métallique et en bi-oxide de cuivre ; l'acide azotique forme, avec le protoxide de cuivre, de l'azotate de cuivre, en dégagant des vapeurs rutilantes. L'acide chlorhydrique concentré le dissout sans le décomposer.

Cet oxide est soluble dans l'ammoniaque ; si cette dissolution a été faite à l'abri de l'air, elle est incolore ; mais elle bleuit sous l'influence de la plus petite quantité d'oxygène, et le protoxide se change en deutoxide de cuivre ; si l'on introduit une lame de cuivre dans la dissolution bleue, la liqueur redevient incolore, parce que le cuivre enlève au bi-oxide la moitié de son oxygène et le ramène à l'état de protoxide.

Le protoxide de cuivre donne avec les fondants un verre d'un beau rouge rubis, qui, par le contact de l'air, passe rapidement au vert. Cette dernière teinte est due au bi-oxide de cuivre qui prend naissance.

Le protoxide de cuivre peut se combiner avec l'eau, et former un hydrate jaune qui a pour formule $(\text{Cu}^2\text{O})^4, \text{HO}$. A l'état d'hydrate, le protoxide de cuivre se dissout dans les acides et forme des sels de protoxide de cuivre.

On peut préparer le protoxide de cuivre par différentes méthodes :

1° En chauffant au rouge sombre une lame de cuivre, au contact de l'air ; il se forme à la surface de ce métal une couche épaisse de protoxide que l'on détache facilement en plongeant dans l'eau froide le

cuivre lorsqu'il est encore rouge. Le protoxide de cuivre préparé par cette méthode est toujours mêlé de bi-oxide;

2° On produit du protoxide de cuivre, d'après MM. Liebig et Wœhler, en calcinant au rouge, dans un creuset couvert, un mélange de carbonate de soude sec et de protochlorure de cuivre; il se forme du chlorure de sodium que l'on enlève par les lavages et du protoxide de cuivre;

3° On prépare encore le protoxide de cuivre anhydre et cristallisé, en faisant bouillir de l'acétate de cuivre avec du sucre, qui réagit sur le deutoxide de cuivre et le réduit à l'état de protoxide. Le tartrate double de cuivre et de potasse laisse aussi déposer du protoxide de cuivre, lorsqu'on le fait bouillir avec du glucose;

4° On obtient du protoxide de cuivre en calcinant 5 parties de deutoxide de cuivre avec 4 parties de limaille de cuivre;

5° L'hydrate de protoxide de cuivre se prépare en décomposant par la potasse le protochlorure de cuivre.

Le protoxide de cuivre se rencontre dans la nature; on lui donne le nom d'*oxidule de cuivre*. Il est d'un rouge cochenille, et quelquefois d'un gris métalloïde, d'un éclat vitreux, le plus souvent opaque, quelquefois translucide et même transparent. Il cristallise sous des formes qui dérivent de l'octaèdre régulier. Sa densité est de 5,60. On le trouve à Chessy (Rhône) et dans les monts Altaï.

DEUTOXIDE DE CUIVRE. CuO .

Propriétés.

Le deutoxide de cuivre est brun foncé presque noir; il condense facilement l'humidité de l'air; porté à la température d'un rouge vif, il se décompose partiellement et se transforme en oxide de cuivre intermédiaire.

L'hydrogène le réduit facilement et avec incandescence par une faible élévation de température.

Chauffé avec les matières organiques, il les brûle et les transforme complètement en acide carbonique et en eau; c'est sur cette propriété qu'est fondée l'analyse élémentaire des matières organiques.

Le bi-oxide de cuivre colore les fondants en vert; on utilise cette propriété dans la fabrication des verres colorés.

Il peut se combiner par voie sèche avec les alcalis, et former une masse bleue ou verte, qui est décomposée par l'eau. En fondant le bi-oxide de cuivre dans un creuset d'argent, avec quatre ou cinq fois son poids de potasse, abandonnant la masse à un refroidissement lent, et la traitant par l'eau qui dissout la potasse, M. Becquerel a obtenu des tétraèdres de bi-oxide de cuivre, doués de l'éclat métallique.

Le deutoxide de cuivre forme avec l'eau un hydrate qui a pour for-

mule : CuO, HO , et que l'on obtient en versant un excès de potasse ou de soude caustique dans un sel de cuivre.

Cet hydrate est d'un beau bleu, très peu stable; une légère ébullition suffit pour le décomposer et le transformer en oxide brun anhydre. Il se dissout en grande quantité dans l'ammoniaque, surtout à la faveur d'un sel ammoniacal, et particulièrement du carbonate d'ammoniaque, en produisant une liqueur d'un beau bleu que l'on nomme *bleu céleste*.

MM. Malaguti et Sarzeau ont obtenu une combinaison définie de bi-oxide de cuivre, d'ammoniaque et d'eau, représentée par la formule $\text{CuO}, (\text{AzH}^3)^2, 4\text{HO}$, en traitant du chromate de cuivre basique par un grand excès d'ammoniaque. Ce composé se présente sous la forme de longues aiguilles prismatiques bleues, déliquescentes, qui se décomposent facilement sous l'influence de l'air et de l'eau. M. Kane a décrit une autre combinaison d'oxide de cuivre et d'ammoniaque qui aurait pour formule : $(\text{CuO})^3, (\text{AzH}^3)^2, 6\text{HO}$.

Les dissolutions concentrées et froides de potasse ou de soude peuvent dissoudre l'hydrate de deutoxide de cuivre; elles forment une liqueur bleue, qui par la chaleur se décompose et laisse déposer de l'oxide anhydre.

Préparation.

On prépare en général le bi-oxide de cuivre destiné aux analyses organiques, en calcinant l'azotate de cuivre; il est alors en poudre noire d'une grande ténuité. On le forme aussi, 1° en grillant dans une moufle de la tournure ou des lames de cuivre; 2° en distillant l'acétate de cuivre et en chauffant à l'air le résidu de cette distillation.

Le deutoxide de cuivre se trouve dans la nature; on lui donne le nom de *cuivre oxidé noir*. Il se présente en masses grenues noires, tachant les doigts. Ce minéral n'est jamais très abondant.

OXIDE DE CUIVRE INTERMÉDIAIRE. $(\text{Cu}^2\text{O})^2, \text{CuO}$.

Cet oxide a été préparé par MM. Favre et Maumené, en calcinant au rouge le deutoxide de cuivre, qui perd par la calcination les 8/100 de son poids.

L'oxide de cuivre intermédiaire ne forme pas de sels particuliers; traité par les acides, il donne des mélanges de sels de protoxide et de deutoxide de cuivre.

PEROXIDE DE CUIVRE. CuO^2 .

On doit la découverte de cet oxide à M. Thenard, qui l'a obtenu en arrosant d'eau oxigénée l'hydrate de deutoxide de cuivre.

Le peroxide de cuivre est d'un brun jaune, très peu stable; la chaleur

de l'eau bouillante suffit pour le décomposer; les acides le transforment en sels de deutoxide de cuivre, et en oxigène, ou en eau oxigénée.

ACIDE CUIVRIQUE (1).

On ne connaît pas encore la composition de l'acide cuivrique; mais il parait certain qu'il existe une combinaison de cuivre et d'oxigène plus oxigénée que le deutoxide de cuivre, et qui jouit de la propriété de se combiner aux alcalis pour former des sels.

On a obtenu un cuivrate de potasse, en chauffant au rouge du cuivre avec un mélange de potasse et de nitre, ou en dissolvant de l'hydrate de bi-oxide de cuivre dans un hypochlorite alcalin.

Le cuivrate de potasse est très peu stable; une faible chaleur le décompose en potasse, en oxigène et en bi-oxide de cuivre qui se précipite à l'état anhydre.

HYDRURE DE CUIVRE. Cu^2H .

On doit la découverte de ce composé remarquable à M. Wurtz, qui l'a obtenu en chauffant, à une température de 70° , une dissolution de sulfate de cuivre mêlée à de l'acide hypophosphoreux.

L'hydrure de cuivre est hydraté; il a l'aspect d'une poudre d'un brun clair; il est peu stable et se décompose vers 60° d'une manière brusque, en dégagant de l'hydrogène, et laissant un résidu de cuivre métallique divisé; il se transforme à l'air en protoxide de cuivre. L'acide chlorhydrique le décompose rapidement, produit un vif dégagement d'hydrogène et du protochlorure de cuivre. Il s'enflamme dans le chlore.

AZOTURE DE CUIVRE. Cu^6Az .

D'après M. Schrötter, on obtient un azoture de cuivre Cu^6Az , mêlé de bi-oxide, en soumettant le bi-oxide de cuivre chauffé à une température de 265° , à un courant de gaz ammoniac sec. Pour le débarrasser de l'oxide de cuivre qu'il contient toujours, il faut le laver avec de l'ammoniaque caustique qui dissout l'oxide,

Cet azoture de cuivre est pulvérulent, amorphe, d'un vert foncé, décomposable au dessous du rouge avec une sorte d'explosion, attaqué par l'acide chlorhydrique avec lequel il forme du protochlorure de cuivre et du chlorhydrate d'ammoniaque.

CARACTÈRES DES SELS DE PROTOXIDE DE CUIVRE.

Potasse. — Précipité jaune-brun d'hydrate de protoxide de cuivre, insoluble dans un excès de réactif.

Ammoniaque. — Précipité soluble dans un excès d'ammoniaque. Si la

(1) Fremy, *Recherches sur les acides métalliques.*

réaction se fait à l'abri de l'air, la liqueur est incolore; elle devient bleue par le contact de l'air.

Carbonate de potasse ou de soude. — Précipité jaune de carbonate de protoxide de cuivre.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité [blanc qui devient rapidement rouge-brun au contact de l'air.

Sulphhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif.

Acide sulfhydrique. — Précipité brun.

Les sels de protoxide de cuivre sont peu stables, et se changent rapidement en sels de deutoxide de cuivre, en absorbant de l'oxygène ou en abandonnant du cuivre métallique. Ces sels sont ordinairement incolores ou légèrement jaunâtres. Le fer et le zinc les décomposent et en éliminent du cuivre métallique.

CARACTÈRES DES SELS DE BI-OXIDE DE CUIVRE.

Potasse et soude. — Précipité bleu d'hydrate de bi-oxide de cuivre, insoluble dans un excès d'alcali. Le précipité bleu se déshydrate par l'ébullition et devient noir.

Ammoniaque. — Précipité verdâtre, soluble dans un excès d'ammoniaque et donnant immédiatement une liqueur d'un très beau bleu. Cette dissolution ammoniacale est précipitée, au bout d'un certain temps, par un excès de potasse.

Carbonate de potasse. — Précipité bleu de carbonate de cuivre, devenant noir par l'ébullition.

Carbonate d'ammoniaque. — Précipité verdâtre, soluble dans un excès de réactif.

Acide oxalique. — Précipité blanc-verdâtre d'oxalate de cuivre.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité rouge-brun marron.

Cyanoferride de potassium. — Précipité jaune-vert.

Tannin. — Précipité gris.

Sulphhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir, insoluble dans l'ammoniaque et dans un excès de réactif.

Acide sulfhydrique. — Précipité noir.

Iodure de potassium. — Précipité blanc.

Chromate de potasse. — Précipité rouge-brun.

Zinc. — Précipité de cuivre sous la forme d'un enduit noir.

Fer. — Précipité de cuivre avec la couleur rouge qui lui est propre.

Les sels de deutoxide de cuivre sont bleus ou verts; ils sont toujours verts lorsqu'ils contiennent un excès d'acide; les sels insolubles neutres sont bleus; les sous-sels sont verts ou bruns.

Les sels de cuivre neutres rougissent le papier de tournesol; en présence de certaines matières organiques, et surtout de l'acide tartrique, ils

cessent d'être précipités par la potasse; la liqueur prend une très belle teinte bleue.

Le meilleur réactif pour reconnaître le cuivre, même en présence des substances organiques, est le cyanoferrure de potassium, qui forme dans les sels de cuivre un précipité brun-rougeâtre. On peut aussi, pour déceler la présence de traces de cuivre dans un liquide, précipiter la dissolution par une lame de fer poli qui se recouvre d'une couche de cuivre facile à reconnaître à sa couleur rouge. Lorsque la proportion de ce métal déposée sur le fer est trop faible pour être visible, on trempe la lame ou le fil de fer dans une dissolution de sel ammoniac, et on l'expose à la flamme d'une lampe à l'alcool qui prend alors une belle couleur verte caractéristique.

Lorsqu'on mêle un sel de cuivre avec une dissolution étendue d'acide phosphoreux, ou qu'on y fait passer de l'acide sulfureux, le cuivre se réduit peu à peu, et se sépare en petites paillettes d'une belle couleur rouge.

Tous les sels de cuivre sont vénéneux; pour combattre leur action sur l'économie animale, on emploie la limaille de fer comme l'a conseillé M. H. Edwards, qui détermine la précipitation du cuivre métallique.

Pour reconnaître le cuivre dans les cas d'empoisonnement, on doit calciner les matières animales suspectes avec de l'acide sulfurique, reprendre les cendres par les acides sulfurique, azotique ou l'eau régale, et rechercher la présence du cuivre dans les liqueurs acides au moyen des réactifs ordinaires.

Ce que nous venons de dire pour le cuivre s'applique à la recherche de tous les métaux fixes, tels que le plomb, l'étain, le bismuth, etc.

Dosage du cuivre.

Le réactif que l'on emploie ordinairement dans les analyses pour précipiter le cuivre de ses dissolutions, est la potasse: l'oxide de cuivre se précipite d'abord à l'état d'hydrate, et se transforme par l'ébullition en oxide brun, anhydre, qui est lavé à l'eau bouillante, séché et pesé.

Il faut avoir le soin de peser le bi-oxide de cuivre lorsqu'il est encore chaud; sans cette précaution, il condense une certaine quantité d'humidité qui augmente son poids.

On dose rarement le cuivre à l'état métallique en le précipitant de ses dissolutions par une lame de fer, parce qu'il est difficile d'empêcher que, pendant la dessiccation, une partie du cuivre ne se change en protoxide.

Le cuivre est souvent précipité à l'état de sulfure par l'acide sulfhydrique; on lave alors le sulfure avec de l'eau contenant de l'acide sulfhydrique, pour éviter sa sulfatation; on le redissout dans l'acide azotique et l'on précipite l'oxide de cuivre par la potasse.

En parlant de l'analyse des alliages de cuivre, nous ferons connaître un nouveau mode de dosage de ce métal, par voie humide.

PROTOCHLORURE DE CUIVRE. Cu^2Cl .

Propriétés.

Le protochlorure de cuivre est blanc : il est fusible au-dessous de la chaleur rouge; chauffé au contact de l'air, il répand des vapeurs abondantes et se volatilise.

Il est à peu près insoluble dans l'eau; l'acide chlorhydrique le dissout, en formant une liqueur légèrement colorée en brun, qui, par le refroidissement, laisse déposer des cristaux tétraédriques blancs. La dissolution du protochlorure de cuivre dans l'acide chlorhydrique est précipitée par l'eau, qui en sépare une poudre blanche pesante, consistant en protochlorure de cuivre.

L'acide azotique le dissout en le décomposant.

La potasse et la soude en précipitent de l'hydrate de protoxide de cuivre de couleur jaune.

L'ammoniaque le dissout facilement; la dissolution est incolore lorsqu'elle a été faite à l'abri de l'air, elle devient bleue par le contact de l'oxygène, et peut servir à constater la présence d'une très petite quantité de ce gaz. On emploie quelquefois la dissolution de protochlorure de cuivre dans l'ammoniaque comme liquide eudiométrique, dans l'analyse de l'air ou d'un mélange gazeux contenant de l'oxygène.

La dissolution de protochlorure de cuivre dans l'acide chlorhydrique est un désoxydant aussi énergique que le protochlorure d'étain. Elle verdit à l'air, et se change en deutochlorure. Elle précipite l'or de ses solutions.

Préparation.

On obtient le protochlorure de cuivre : 1° En faisant passer du chlore sur du cuivre en excès porté au rouge; 2° en chauffant du cuivre avec du bichlorure de mercure; 3° en attaquant à chaud du cuivre par de l'acide chlorhydrique; 4° en traitant du deutochlorure de cuivre par du cuivre, et en précipitant la dissolution par l'eau; 5° en décomposant du bichlorure de cuivre par une dissolution concentrée et légèrement acide de protochlorure d'étain; il se forme alors un précipité blanc, facile à laver, qu'on peut obtenir cristallisé en tétraèdres incolores, en le dissolvant à l'abri de l'air dans l'acide chlorhydrique, et en abandonnant la dissolution au refroidissement.

DEUTOCHLORURE DE CUIVRE. CuCl .

Ce corps est d'un brun jaunâtre lorsqu'il est anhydre; chauffé à une température qui dépasse 200° , il dégage du chlore, et se transforme en

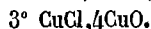
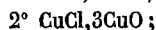
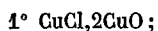
protochlorure. Il est déliquescent et soluble dans l'alcool : il donne à ce liquide la propriété de brûler en vert,

Sa dissolution dans l'eau est bleue quand elle est étendue, et verte lorsqu'elle est concentrée : elle abandonne par l'évaporation des prismes verts allongés.

Le chlorure de cuivre anhydre absorbe 3 équivalents de gaz ammoniac, se boursoufle, et donne un composé bleu.

On le prépare : 1° En chauffant du cuivre dans un excès de chlore. Le chlore a une telle affinité pour le cuivre, qu'un fil de ce métal brûle avec un vif éclat, lorsqu'après l'avoir légèrement chauffé, on le porte dans un flacon de chlore ; 2° en dissolvant le cuivre dans un excès d'eau régale, et évaporant la liqueur à sec ; 3° en dissolvant le bi-oxyde de cuivre dans l'acide chlorhydrique ; 4° en précipitant le sulfate de cuivre par le chlorure de calcium, et en ajoutant dans la liqueur de l'alcool qui précipite le sulfate de chaux et dissout le chlorure de cuivre.

Le bichlorure de cuivre forme en s'unissant au bi-oxyde de cuivre les oxichlorures suivants :



L'oxichlorure $\text{CuCl}, (\text{CuO})^3, 4\text{HO}$, peut être obtenu en précipitant une dissolution de bichlorure de cuivre avec la quantité de potasse indiquée par l'équation suivante : $4\text{CuCl} + 3\text{KO} = 3\text{KCl} + \text{CuCl}, 3\text{CuO}$.

Le précipité vert qui se produit de la sorte est identique, quant à la composition, avec un minéral d'un vert très riche qu'on trouve au Chili et au Pérou cristallisé en prismes droits rhomboédriques, et avec la matière connue en peinture sous le nom de *vert de Brunswick*.

On prépare en grand le vert de Brunswick en mouillant de la tournure de cuivre avec de l'acide chlorhydrique, ou avec une dissolution de sel ammoniac, et abandonnant le mélange au contact de l'air ; il se forme à la surface du cuivre une couche d'oxichlorure qu'on en détache avec de l'eau et qu'on sèche ensuite à une douce chaleur.

CHLORURES DE CUIVRE AMMONIACAUX.

Le protochlorure de cuivre se combine avec l'ammoniaque, et produit un corps incolore, bleuissant à l'air, dont la composition n'a pas encore été déterminée.

Lorsqu'on fait passer un courant d'ammoniaque dans une dissolution bouillante de bichlorure de cuivre, il se dépose par le refroidissement, de petits octaèdres bien définis, ou des prismes carrés à sommets pyramidaux d'une couleur bleue foncée ; ces cristaux ont été analysés par

M. Kane, et ont pour composition $(\text{AzH}^3)^2, \text{CuCl}, \text{HO}$. A 150° ce composé se déshydrate, perd en même temps une partie de son ammoniacque et se transforme en $\text{AzH}^3, \text{CuCl}$.

FLUORURE DE CUIVRE. CuFl .

Ce corps est d'un blanc verdâtre; il est peu soluble dans l'eau; on l'obtient par double décomposition, en précipitant un sel de cuivre par du fluorure de potassium.

PROTOSULFURE DE CUIVRE. Cu^2S .

Le protosulfure de cuivre correspond au protoxide; ce corps est d'un gris noirâtre, faiblement métallique; il est plus fusible que le cuivre, et inaltérable par la chaleur. Il se grille facilement, et se change en sulfate de cuivre, qui, par une plus forte chaleur, se transforme en deutoxide de cuivre. Il est inattaquable par l'acide chlorhydrique, et se dissout dans l'acide azotique et l'eau régale, mais moins facilement que le cuivre. Le protosulfure de cuivre n'est pas décomposé par l'hydrogène. Le charbon ne le réduit que très lentement; il est décomposé incomplètement sous l'influence de la chaleur par le fer, l'étain et l'antimoine.

Les oxides de cuivre, chauffés avec le protosulfure de cuivre à une chaleur rouge, donnent de l'acide sulfureux et du cuivre métallique.

Le sulfure de cuivre est décomposé en partie par les alcalis caustiques en fusion, qui en séparent du cuivre métallique: les carbonates alcalins sont sans action sur ce sulfure.

Le nitre attaque vivement le protosulfure de cuivre à la température du rouge naissant.

Le sulfure et le sulfate de cuivre agissent l'un sur l'autre à une température peu élevée, et donnent de l'acide sulfureux et du cuivre métallique: $\text{Cu}^2\text{S} + \text{CuO}, \text{SO}^3 = 2\text{SO}^2 + \text{Cu}^3$.

Le sulfure de cuivre se combine avec d'autres sulfures pour former des sulfures doubles.

On prépare facilement le protosulfure de cuivre en chauffant un mélange de 3 parties de soufre et de 8 parties de tournure de cuivre: ces deux corps s'unissent avec dégagement de chaleur et de lumière. La masse que l'on obtient d'abord n'est pas du protosulfure pur, elle contient toujours du cuivre en excès; il faut la chauffer une seconde fois avec un excès de soufre.

D'après M. Brunner, le bisulfure de cuivre hydraté chauffé au rouge dans un courant d'hydrogène, laisse pour résidu du protosulfure de cuivre Cu^2S parfaitement pur, qui peut servir à doser le cuivre dans les analyses.

Etat naturel.

Le protosulfure de cuivre existe dans la nature; il est d'un gris noir, doué d'un faible éclat métallique; sa poussière est noire; il est tendre et se laisse couper au couteau. Sa forme principale est l'hexaèdre régulier. Sa densité est environ de 5,0. Il est très fusible; on peut le fondre à la flamme d'une bougie; il se grille assez facilement. Il contient ordinairement une petite quantité de sulfure de fer et du sulfure d'argent: c'est un des minerais de cuivre les plus riches; il se trouve en Sibérie, en Suède, en Saxe, et surtout dans les Cornouailles.

CUIVRE PYRITEUX. $\text{Fe}^2\text{S}^3, \text{Cu}^2\text{S}$.

Ce minéral est assez répandu dans la nature; il fournit la majeure partie du cuivre du commerce. Il forme des filons puissants dans les terrains primitifs et dans les terrains de transition. Le cuivre pyriteux est considéré généralement comme une combinaison à équivalents égaux de sesquisulfure de fer et de protosulfure de cuivre.

Il est d'un jaune de laiton très éclatant; sa cassure est souvent irisée. Il cristallise sous la forme de tétraèdres tronqués, qui ont une grande analogie avec l'octaèdre régulier. Sa densité est de 4,169; il se fond plus facilement que le sulfure simple, et donne un globule rouge-grisâtre cassant et magnétique. Il est inattaquable par l'acide chlorhydrique, mais soluble dans l'acide azotique et l'eau régale.

Chauffé fortement en vase clos, il perd une certaine quantité de soufre, et prend une teinte d'un jaune bronze.

Lorsqu'on chauffe au contact de l'air le cuivre pyriteux, il se transforme en sulfates; par une plus forte température, il dégage de l'acide sulfureux, et donne des oxides de cuivre et de fer.

Le cuivre pyriteux ressemble beaucoup au bisulfure de fer (pyrite); on l'en distingue cependant par sa teinte qui est plus verdâtre, parce qu'il se laisse entamer par le couteau, et qu'il fait difficilement feu au briquet.

En dissolvant le cuivre pyriteux dans l'acide azotique, on obtient une dissolution dans laquelle on constate les caractères des sels de cuivre et des sels de fer. Le cuivre pyriteux est souvent accompagné d'autres minerais de cuivre, de plomb, de fer et de zinc sulfuré, etc. Il est souvent aurifère.

CUIVRE PANACHÉ.

On désigne sous le nom de cuivre panaché plusieurs minéraux qui sont composés, comme le cuivre pyriteux, de cuivre, de fer et de soufre, mais dans des proportions différentes.

Ces minéraux sont d'un jaune de bronze intermédiaire entre le jaune de la pyrite de fer, et celui du cuivre pyriteux; ils présentent souvent à leur surface toutes les couleurs de l'iris. Ils sont en général amorphes, mais quelquefois aussi cristallisés en cubes ou en octaèdres. Leur densité est de 4,98.

Ils se fondent facilement en vase clos sans rien perdre de leur poids; les sulfures qui les constituent, se trouvent donc au minimum de sulfuration.

Le cuivre panaché contient environ 61,07 de cuivre.

CUIVRE GRIS.

On comprend sous la dénomination de cuivre gris un grand nombre d'espèces minérales, dont quelques unes seulement sont bien connues.

Ces corps doivent être considérés comme des combinaisons de divers sulfures, et souvent comme des *arséniosulfures* ou des *antimonosulfures*.

On les divise en général en trois groupes :

- 1° Ceux qui renferment beaucoup d'arsenic;
- 2° Ceux qui renferment beaucoup d'antimoine sans plomb,
- 3° Ceux qui renferment à la fois de l'antimoine et du plomb.

Le cuivre gris est un minerai fort important qui contient 40 à 50 p. 100 de cuivre et quelquefois jusqu'à 17 p. 100 d'argent.

BISULFURE DE CUIVRE. CuS .

Ce sulfure correspond au deutocide de cuivre; on l'obtient en précipitant un sel de deutocide de cuivre par l'acide sulfhydrique, ou par un sulfure soluble.

Il est noir, insoluble dans l'eau et dans les sulfures alcalins; il s'altère facilement à l'air, et se transforme en sulfate de cuivre: aussi, dans les analyses, lorsqu'on précipite le cuivre à l'état de sulfure, doit-on avoir la précaution de laver ce composé avec de l'eau chargée d'acide sulfhydrique, pour précipiter le sulfate de cuivre qui tendrait à se former par la sulfatation à l'air du sulfure.

Lorsqu'on précipite un sel de cuivre par des sulfures alcalins qui contiennent deux, trois ou cinq équivalents de soufre, on obtient des précipités de sulfure de cuivre qui contiennent autant d'équivalents de soufre qu'il s'en trouvait dans le sulfure alcalin; ces polysulfures de cuivre sont à peine connus.

Le sulfure de cuivre produit avec l'oxide de cuivre plusieurs oxi-sulfures. Le composé $(\text{CuS})^5, \text{CuO}, \text{HO}$ se forme lorsqu'on verse un sulfure soluble dans une dissolution bouillante d'azotate de cuivre très ammoniacale (Pelouze).

PHOSPHURES DE CUIVRE.

Lorsqu'on projette du phosphore sur de la tournure de cuivre portée au rouge, ce métal se fond en absorbant 20 p. 100 environ de son poids de phosphore.

La masse qui en résulte est d'un gris métallique, cassante, dure, plus fusible que le cuivre. Exposée à une température blanche, elle conserve encore 7 à 8 p. 100 de phosphore.

M. H. Rose a signalé l'existence d'un phosphure de cuivre Cu^2Ph , qu'il a obtenu en faisant passer, à une température peu élevée, un courant d'hydrogène sur le phosphate de cuivre neutre : ce phosphure est celui qui contient le plus de phosphore.

L'hydrogène phosphoré forme dans les sels de cuivre et particulièrement dans le sulfate, un précipité noir de phosphure de cuivre, qui prend, quand on le chauffe, la couleur rouge du cuivre.

ARSÉNIURE DE CUIVRE.

Le cuivre divisé, chauffé au rouge sombre avec de l'acide arsénieux et du charbon, ou exposé dans un tube de verre à l'action de la vapeur d'arsenic, absorbe une petite quantité de ce corps, et produit un arsénure blanc, dur, cassant et plus fusible que le cuivre. Cet arsénure se forme encore quand on fait passer de l'hydrogène arsénié sur du cuivre chauffé au rouge. La plus petite quantité d'arsenic suffit pour blanchir le cuivre et le rendre cassant.

On n'est pas parvenu à combiner l'arsenic en proportions définies avec le cuivre.

AZOTATE DE DEUTOXIDE DE CUIVRE. $\text{CuO}, \text{AzO}^5, 4\text{HO}$.

L'azotate de deutocide de cuivre est bleu, déliquescent et soluble dans l'alcool; il se décompose par la chaleur, et donne d'abord de l'azotate de cuivre basique qui est vert et à peine soluble dans l'eau; une plus forte chaleur le transforme en deutocide de cuivre.

Il est réduit facilement, et quelquefois avec explosion, par le charbon.

Il agit vivement sur l'étain sous l'influence d'une faible chaleur. Si l'on enveloppe de l'azotate de cuivre avec une feuille d'étain, ce métal s'oxyde avec ignition et se transforme en acide stannique, lorsqu'on frappe le mélange avec un marteau, sur un tas d'acier.

On prépare l'azotate de cuivre en attaquant le cuivre par l'acide azotique étendu d'eau : $3\text{Cu} + 4\text{AzO}^5 = 3\text{CuO}, \text{AzO}^5 + \text{AzO}^2$,

L'azotate de cuivre anhydre n'est pas connu : ce sel contient ordinairement 4 équivalents d'eau, et cristallise en prismes d'un bleu foncé. Quel-

quefois les cristaux sont d'un bleu plus clair, et contiennent 6 équivalents d'eau.

D'après M. Gerhardt, le sous-azotate de cuivre $(\text{CuO})^4, \text{AzO}^5$, contient toujours 3 équivalents d'eau, soit qu'on le prépare en décomposant l'azotate neutre par la chaleur, soit en précipitant le sel neutre par l'ammoniaque.

Le sous-azotate de cuivre, mis en digestion, pendant quelques minutes, avec de l'ammoniaque caustique, se trouve décomposé; il se produit de l'azotate de cuivre ammoniacal et un précipité d'hydrate de cuivre d'un bleu d'azur. Cet hydrate retient quelques traces d'ammoniaque qu'il perd à 130° en devenant vert; il a alors pour formule : CuO, HO .

Lorsqu'on fait passer un courant de gaz ammoniac dans une dissolution très concentrée d'azotate de cuivre, on obtient, par l'évaporation ou le refroidissement de la dissolution, des cristaux d'un bleu d'azur qu'on doit considérer, selon M. Kane, comme formés d'amidure de cuivre et d'azotate d'ammoniaque : $\text{CuAzH}^2, \text{AzH}^3, \text{HO}, \text{AzO}^5$. On avait cru, avant les expériences de M. Kane, que ces cristaux étaient composés d'oxide de cuivre ammoniacal et d'azotate d'ammoniaque.

Ce sel est soluble dans l'eau, et cristallise par évaporation de la liqueur sans avoir éprouvé d'altération.

SULFATE DE PROTOXIDE DE CUIVRE. $\text{Cu}^2\text{O}, \text{SO}^3$.

Lorsqu'on attaque le cuivre par de l'acide sulfurique concentré, il se forme une poudre brune qui est considérée par quelques chimistes comme du sulfate de protoxide de cuivre.

Cette poudre, lavée et séchée rapidement, se dissout dans l'acide azotique, en produisant un dégagement de vapeurs rutilantes; elle se dédouble facilement en cuivre et en sulfate de deutoxide de cuivre : $\text{Cu}^2\text{O}, \text{SO}^3 = \text{Cu} + \text{CuO}, \text{SO}^3$.

Le sulfate de cuivre du commerce contient quelquefois une petite quantité de sulfate de protoxide de cuivre.

SULFATE DE BI-OXIDE DE CUIVRE. $\text{CuO}, \text{SO}^3, 5\text{HO}$.

Le sulfate de bi-oxide de cuivre est le plus important des sels de cuivre; on lui donne souvent, dans le commerce, les noms de *vitriol bleu*, *couperose bleue*.

Ce sel est d'un très beau bleu; il cristallise en parallépipèdes obliques, contenant 5 équivalents d'eau; sa densité est de 2,19; il se dissout dans 4 p. d'eau froide, et dans 2 p. d'eau bouillante; sa dissolution est bleue; il est complètement insoluble dans l'alcool. Exposé à l'air sec, il s'effleurit, perd 2 équivalents d'eau et devient opaque; à 100° , il ne

retient plus qu'un seul équivalent d'eau ; vers 200°, il se transforme en une poudre presque blanche, qui est du sulfate de cuivre anhydre ; cette poudre redevient bleue, et se redissout lorsqu'on la met en contact avec l'eau ; le sulfate de cuivre, porté à une température élevée, se décompose complètement et laisse un résidu de deutroxyde de cuivre.

Le sulfate de cuivre hydraté peut se combiner en toutes proportions avec les sulfates de cobalt, de nickel et de zinc.

Lorsqu'on mêle à une dissolution de sulfate de cuivre un grand excès de sulfate de fer, on en sépare, par l'évaporation et le refroidissement, des parallépipèdes obliques d'un sulfate double, dans lequel le sulfate de cuivre, au lieu de contenir 5 équivalents d'eau, en renferme 7 comme le sulfate de fer même. Réciproquement, les cristaux formés par un mélange de ces deux sels, dans lequel le sulfate de cuivre est en excès, contiennent, comme le sulfate de cuivre à l'état de liberté, 5 équivalents d'eau.

Le sulfate de cuivre anhydre absorbe le gaz ammoniac sec, et forme le composé suivant : $(\text{CuO}, \text{SO}^3)^2, (\text{AzH}^3)^5$. Dissous dans l'ammoniaque liquide, le sulfate de cuivre forme des cristaux qui ont pour formule : $\text{CuO}, \text{SO}^3, (\text{AzH}^3)^2, \text{HO}$.

Ce composé perd un équivalent d'eau et un équivalent d'ammoniaque, à 150°. A une température plus élevée, il se décompose complètement ; il se dégage de l'ammoniaque et du sulfite d'ammoniaque ; le résidu paraît formé de sulfates de bi-oxide et de protoxyde de cuivre.

Préparation.

On prépare le sulfate de cuivre :

1° En grillant les pyrites de cuivre et en les traitant ensuite par l'eau pour dissoudre le sulfate de cuivre formé ; dans ce cas le sulfate de cuivre contient presque toujours des sulfates de fer et de zinc ;

2° En arrosant du cuivre avec de l'acide sulfurique faible, et laissant le métal se sulfatiser au contact de l'air ;

3° En faisant chauffer du cuivre avec l'acide sulfurique concentré : $2\text{SO}^3, \text{HO} + \text{Cu} = 2\text{HO} + \text{CuO}, \text{SO}^3 + \text{SO}^2$;

4° En décomposant le sulfate d'argent par du cuivre, dans l'opération de l'affinage.

Usages.

Le sulfate de cuivre est employé en médecine, comme léger escarrotique ; il sert aussi à chauler les blés, en détruisant un champignon particulier, l'*uredo*, qui se développe dans les grains. Il sert à préparer les sels de cuivre insolubles qui s'obtiennent par double décomposition.

On l'emploie dans la teinture en noir, et dans la préparation de l'encre. La galvanoplastie en fait maintenant une consommation assez importante.

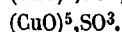
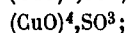
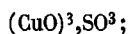
Le sulfate de cuivre sert dans la préparation du *magistral* pour le traitement des mines d'argent, dans le procédé d'amalgamation américaine.

Ce sel, privé par la chaleur de son eau de cristallisation, peut être employé pour concentrer l'alcool; on le mêle en poudre fine avec ce liquide, et on distille le mélange après quelques heures de contact; l'eau est retenue par le sulfate de cuivre.

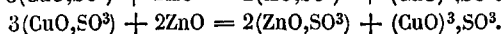
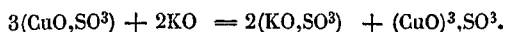
La plus grande partie du sulfate de cuivre qu'on trouve dans le commerce provient de l'affinage de l'argent.

SOUS-SULFATES DE CUIVRE.

L'acide sulfurique forme, avec l'oxide de cuivre, trois sels basiques qui ont pour formules :



Le sulfate tribasique $(\text{CuO})^3, \text{SO}^3$, contient toujours, d'après M. D. Smith, 2 équivalents d'eau. Il se présente en poudre d'un vert pâle qu'on peut obtenir : 1° en faisant bouillir du sulfate de cuivre en léger excès avec de l'oxide de cuivre; 2° en traitant une dissolution de sulfate de cuivre par une quantité de potasse ou d'oxide de zinc insuffisante pour décomposer entièrement ce sel :



Le sulfate quadribasique $(\text{CuO})^4, \text{SO}^3, 4\text{HO}$, peut être préparé en mêlant à froid une dissolution de sulfate de cuivre neutre avec l'hydrate d'oxide de cuivre bien lavé, ou en décomposant, par une ébullition prolongée, le sulfate de cuivre ammoniacal. Ce sel basique perd un équivalent d'eau lorsqu'on le chauffe de 215 à 240°.

Le précipité d'un bleu pâle qui se forme lorsqu'on précipite une dissolution étendue de sulfate de cuivre par une dissolution également très faible de potasse caustique, de manière à ce que la liqueur manifeste une réaction à peine alcaline, constitue un troisième degré d'hydratation du sulfate de cuivre quadribasique : $(\text{CuO})^4, \text{SO}^3, 5\text{HO}$.

Le sulfate de cuivre quadribasique hydraté a été trouvé au Mexique et en Islande.

D'après M. D. Smith, en précipitant du sulfate de cuivre par de la potasse caustique en léger excès, en présence d'une proportion d'eau considérable, on peut obtenir un sulfate de cuivre pentabasique : $(\text{CuO})^5, \text{SO}^3, 5\text{HO}$.

SULFATE DOUBLE DE CUIVRE ET DE POTASSE.

On forme ce sel double en concentrant une dissolution qui contient des équivalents égaux de sulfate de potasse et de sulfate de cuivre; il cristallise avec la plus grande facilité en gros prismes rhomboïdaux d'un bleu pâle, qui ont pour formule : $(\text{CuO}, \text{SO}^3), (\text{K}^{\text{O}}, \text{SO}^3), 7\text{HO}$. (M. Pierre.)

SULFATE DOUBLE DE CUIVRE ET D'AMMONIAQUE.

On prépare ce sel comme le précédent; il a pour formule : $(\text{CuO}, \text{SO}^3), (\text{AzH}^3, \text{HO}, \text{SO}^3), 7\text{HO}$.

SULFITE DE PROTOXIDE DE CUIVRE. $\text{Cu}^2\text{O}, \text{SO}^2$.

Ce sel s'obtient en versant de l'acide sulfureux sur de l'hydrate de deutoxide de cuivre; il se forme du sulfate de deutoxide de cuivre qui entre en dissolution, et une poudre rouge et cristalline qui est du sulfite de protoxide de cuivre.

On peut préparer aussi le sulfite de protoxide de cuivre, en précipitant du sulfate de cuivre par du sulfite de potasse ou de soudé.

Ce sel est insoluble dans l'eau, et présente tous les caractères des sulfites et des sels de cuivre au minimum.

CARBONATES DE CUIVRE.

L'acide carbonique et l'oxide de cuivre se combinent en plusieurs proportions.

CARBONATE DE CUIVRE BIBASIQUE. $(\text{CuO})^2, \text{CO}^2, 2\text{HO}$.

On obtient ce sel en précipitant à froid un sel de cuivre par un carbonate alcalin. Il se présente avec l'aspect d'une poudre bleuâtre, volumineuse, qui devient grenue et prend une couleur verte lorsqu'on chauffe légèrement l'eau qui la tient en suspension; elle perd alors un équivalent d'eau, d'après M. Brunner, sans dégager d'acide carbonique, et se transforme en $(\text{CuO})^2, \text{CO}^2, \text{HO}$.

Par ébullition prolongée ce sel perd son acide carbonique, et laisse pour résidu de l'oxide de cuivre brun, anhydre, CuO .

Le carbonate de cuivre bibasique monohydraté est employé dans la peinture à l'huile, sous le nom de *vert minéral*.

Ce sel existe dans la nature et constitue la *malachite*. Il est très dur, d'une densité de 3,5; il peut recevoir un beau poli; on l'emploie pour faire des objets d'art, tels que des coupes, des statuettes, etc. La *malachite* a pour forme principale un prisme droit rhomboïdal; on la trouve quel-

quefois cristallisée régulièrement, mais en général en masses concentriques et compactes, à cassure soyeuse. Les plus beaux échantillons de malachite viennent des Monts-Ourals.

CARBONATE SESQUIBASIQUE HYDRATÉ. $(\text{CuO})^3, (\text{CO}^2)^2, \text{HO}$.

Ce sel existe dans la nature; il est remarquable par sa belle couleur bleue foncée; on le connaît sous les noms d'*azur de cuivre* et *bleu de montagne* ou *azurite*. Sa poudre est d'un bleu de ciel, et constitué les *centres bleues naturelles*. La *Pierre d'Arménie* est du quartz où du calcaire imprégné de carbonate de cuivre sesquibasique. Ce carbonate de cuivre a été longtemps exploité à Chessy, près de Lyon.

On fabrique en Angleterre des *centres bleues artificielles*, par un procédé qui est tenu secret. Ce carbonate présente la même composition que le *bleu de montagne*, il est toujours mêlé à des matières étrangères; et particulièrement avec du sulfate de chaux: on l'emploie surtout dans la fabrication des papiers peints.

CARBONATE DE CUIVRE NEUTRE. CuO, CO_2 .

Jusqu'à présent ce sel n'a pu être produit artificiellement. Lorsqu'on cherche à le préparer par double décomposition en traitant un sel de cuivre par un carbonate neutre, il se dégage de l'acide carbonique; et l'on obtient un carbonate bleu qui est bibasique.

Le carbonate de cuivre neutre et anhydre CuO, CO_2 se rencontre dans la nature. Les échantillons en sont assez rares; il est d'un brun noirâtre foncé, en petites masses compactes et terreuses; on le nomme *Mysorine*.

On avait pendant longtemps confondu le carbonate de cuivre neutre avec la poudre noire qu'on obtient lorsqu'on fait bouillir le carbonate de cuivre bibasique. Cette poudre est un carbonate basique mêlé d'oxide de cuivre anhydre; une ébullition prolongée chasse complètement l'acide carbonique de ce sel, comme l'a reconnu M. Gay-Lussac.

M. Favre a obtenu un carbonate de cuivre ammoniacal $\text{CuO}, \text{CO}_2, \text{AzH}_3$, cristallisé en grandes aiguilles d'un bleu foncé, en dissolvant les carbonates bibasique ou sesquibasique de cuivre dans du carbonate d'ammoniaque, et en ajoutant dans la liqueur une certaine quantité d'alcool; au bout de quelque temps, il se dépose de longues aiguilles d'un bleu intense. Ce sel est détruit rapidement par l'eau en carbonate d'ammoniaque et en carbonate de cuivre bibasique.

En étendant d'une grande quantité d'eau la liqueur bleue qui a laissé déposer des cristaux de carbonate de cuivre ammoniacal, on obtient,

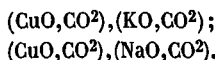
d'après M. Favre, un sel bleu qui, desséché entre 50 et 60°, a pour formule : $(\text{CuO})^3, \text{CO}^2, 3\text{HO}$. Ce sel, chauffé à 220°, prend la teinte verte de l'acétate de cuivre, perd un équivalent d'eau, et devient alors : $(\text{CuO})^3, \text{CO}^2, 2\text{HO}$.

En résumé l'acide carbonique forme avec le bi-oxyde de cuivre les sels suivants :

CuO, CO^2	Carbonate de cuivre naturel ;
$(\text{CuO})^3, (\text{CO}^2)^2$	Cendres bleues natives, carbonate de Chessy ;
$(\text{CuO})^2, \text{CO}^2$	Malachite, carbonate obtenu par double décomposition ;
$(\text{CuO})^3, \text{CO}^2$	Carbonate tribasique découvert par M. Favre.

Dans ces formules, on a négligé l'eau d'hydratation qui a été donnée précédemment.

Le carbonate de cuivre bibasique se dissout dans les bicarbonates de potasse et de soude, et forme des carbonates doubles cristallisables, qui sont représentés par les formules suivantes :



PHOSPHATES ET ARSÉNIATES DE CUIVRE.

Les phosphates et les arsénates de cuivre sont insolubles ; on les prépare par double décomposition.

Les arsénates et les phosphates basiques sont très nombreux ; ils se trouvent cristallisés dans la nature, et constituent des minerais assez rares qui existent principalement dans les Cornouailles. Les cuivres arséniateés portent les noms de *érintite*, *liroconite*, *olivénite*, *aphanèse*, *eu-chroïte*.

ARSÉNITE DE CUIVRE. — VERT DE SCHÉELE. $(\text{CuO})^2, \text{AsO}^3$.

Ce sel est hydraté ; sa couleur est d'un beau vert. On le prépare par voie humide en précipitant un sel de cuivre par un arsénite alcalin. Il est employé en peinture et dans la fabrication des papiers peints.

En faisant réagir de l'acide arsénieux sur de l'acétate de cuivre bibasique (vert de gris), on obtient un sel double coloré en vert, que l'on nomme *vert de Scheinfurth*, et qui a pour formule : $(\text{CuO}, \text{C}^2\text{H}^3\text{O}^3), ((\text{CuO})^2, \text{AsO}^3)$. Ce corps est employé en peinture.

SILICATES DE CUIVRE.

La silice peut se combiner avec le protoxyde et le deutoxyde de cuivre.

Le silicate de protoxyde de cuivre est d'un beau pourpre ; on l'emploie dans la préparation des vitraux rouges.

Le silicate de deutoxyde de cuivre est vert ; on le trouve dans la nature ;

il constitue un minéral connu sous le nom de *Diopase*, qui est très rare et qui cristallise en hexaèdres transparents d'un éclat vitreux.

ALLIAGES DE CUIVRE.

Le cuivre se combine avec presque tous les métaux, et forme plusieurs alliages dont les arts tirent un grand parti.

Le cuivre et le fer ne se combinent qu'avec difficulté. Cependant le produit brun qui provient de la réduction du sulfure double de cuivre et de fer, et que l'on nomme *cuivre noir*, doit être considéré comme un alliage de cuivre et de fer.

ALLIAGES DE CUIVRE ET DE ZINC.

Les alliages de cuivre et de zinc sont employés en grande quantité dans l'industrie; leur prix est moins élevé que celui du cuivre. On leur donne les noms de *laiton*, *cuivre jaune*, *or de Manheim*, *tombac*, *pinschbeck*, *métal du prince Robert*, *similor*, *chrysocale*.

Le zinc, en s'alliant au cuivre, en pâlit la couleur; employé en certaines proportions, il lui communique la teinte de l'or; en proportion plus grande, il lui donne une couleur d'un jaune verdâtre; quand il entre pour plus de moitié dans l'alliage, il le rend gris-bleuâtre.

Ces alliages ont en général des densités plus grandes que celles de la moyenne des densités des deux métaux qui les constituent.

Ils sont plus fusibles que le cuivre; lorsqu'on les chauffe en vase clos, ils perdent une quantité de zinc qui est proportionnelle à la température à laquelle on les soumet. M. Berthier a reconnu qu'à la température de 150° du pyromètre, l'alliage contient encore 3 ou 4 p. 100 de zinc. Toutefois la calcination d'un alliage de zinc et de cuivre, dans la moufle d'un fourneau d'essayeur, volatilise le zinc d'une manière complète; aussi peut-on doser ce métal en chauffant le laiton pendant plusieurs heures dans un petit creuset rempli de poussier de charbon; la proportion du zinc est indiquée par la perte de poids qu'éprouve l'alliage: le bouton de cuivre rouge ne doit pas diminuer de poids par une seconde cémentation dans du charbon.

Quand le laiton est fondu au contact de l'air, une partie du zinc s'oxide; en enlevant la couche d'oxide qui se trouve à la surface du bain, on peut ainsi oxider tout le zinc.

Les alliages qui contiennent le tiers de leur poids de zinc sont très ductiles et malléables à froid; mais ils deviennent très cassants à chaud.

On ajoute quelquefois à ces alliages une certaine quantité de plomb pour leur donner de la sécheresse, et les empêcher de graisser la lime; l'addition de l'étain les durcit.

FABRICATION DU LAITON.

On emploie dans la fabrication du laiton, comme matières propres à fournir le zinc, le zinc métallique, la calamine, les cadmies des hauts-fourneaux et la blende grillée.

Le cuivre est ordinairement à l'état de cuivre rosette; on y ajoute des débris d'ustensiles de toutes sortes en cuivre rouge ou en cuivre jaune.

Lorsqu'on emploie la calamine dans la fabrication du laiton, on ne peut jamais obtenir un alliage qui renferme plus de 20 p. 100 de zinc et que l'on nomme *arcot*. Comme le laiton ordinaire est formé de 66 de cuivre et de 34 de zinc, il est nécessaire d'ajouter à la masse une certaine quantité de zinc métallique.

On a abandonné généralement les procédés de fabrication du laiton avec la calamine; on produit maintenant le laiton directement au moyen du cuivre et du zinc.

La fusion du laiton s'opère dans des fours qui ont la forme d'un dôme; plusieurs fours sont accolés et disposés sur une seule ligne, sous une même hotte de cheminée.

Chaque four contient 8 pots; on y introduit les mélanges qui doivent former le laiton; les fours sont toujours chauffés à la houille.

Dans quelques usines françaises, on fabrique le laiton dans des fours à réverbère; ce procédé permet de réaliser une économie de combustible, mais donne un déchet assez considérable sur les matières premières.

Lorsque le laiton est bien formé et fondu, on le coule en planches ou en bandes de différentes grandeurs, entre deux plaques de granite mobiles l'une sur l'autre.

Nous donnerons ici la composition des principaux laitons employés dans le commerce.

	Laiton des tourneurs.	Laiton des doreurs.			
	Cuivre.	64,8		64,45	
	Zinc.	32,8		32,44	
	Plomb.	2,0		2,86	
	Étain	0,4		0,25	
	Laiton pour la tréfilerie.			Chrysocale.	
	Cuivre.	64,2		Cuivre.	92
	Zinc	33,1		Zinc	6
	Plomb, étain	0,8		Étain	6

Le laiton qui doit être travaillé au marteau contient environ 70 de cuivre et 30 de zinc.

Les alliages dits *similar* présentent les compositions suivantes :

Cuivre.	80	84	86	88
Zinc.	20	16	14	12

Ces alliages ressemblent d'autant plus à l'or qu'ils contiennent moins de zinc. Le tombac ou cuivre blanc se compose de 97 de cuivre, 2 de zinc et 1 d'arsenic; il sert pour fabriquer les instruments de physique, les boutons, etc.

Laiton des statues des frères Keller.

Cuivre.	91,22
Zinc.	5,57
Étain	1,78
Plomb.	4,43

BRONZE.

Le bronze ou airain est presque toujours un alliage de cuivre et d'étain. Mais souvent on y introduit une petite quantité de fer, de zinc et de plomb, et l'on obtient ainsi des alliages qui se confondent avec le laiton ordinaire.

Le bronze était employé par les anciens pour la confection des instruments aratoires, des armes, etc., avant qu'ils ne connussent le fer et l'acier.

Cet alliage sert aujourd'hui pour faire des canons, des cloches, des statues, des objets moulés, des timbres d'horlogerie, des miroirs de télescopes, etc.

Le bronze est plus dur et plus fusible que le cuivre. Il s'oxyde moins facilement à l'air que ce métal. Sa densité est plus grande que la densité moyenne des métaux dont il est formé : elle est comprise entre les nombres 8,76 et 8,87.

Lorsqu'on maintient le bronze fondu au contact de l'air, l'étain s'oxyde beaucoup plus rapidement que le cuivre, et ce dernier métal finit par rester pur. On peut encore séparer le cuivre du bronze, en le mêlant à une certaine quantité du même alliage préalablement oxydé.

Les alliages de cuivre et d'étain ont une grande tendance à se décomposer par *liquation*. Ils se séparent même pendant la fusion en deux autres alliages : l'un avec excès d'étain qui surnage et qui est très fusible; l'autre plus lourd et qui est très riche en cuivre. La liquation qui a lieu pendant le refroidissement des alliages de cuivre et d'étain, prouve qu'il est impossible d'obtenir de grandes pièces de bronze homogènes. Cet inconvénient est très grave dans la fonte des canons de bronze; car la pièce étant formée d'alliages de fusibilités différentes, après un certain nombre de coups, il s'y établit des *logements* ou *sifflets* qui nuisent à la solidité de la pièce et à la justesse du tir.

M. d'Arcet a reconnu que le bronze présentait la propriété curieuse d'acquérir par la trempe assez de malléabilité pour pouvoir être travaillé

au marteau ; si on le laisse refroidir lentement en le soumettant au recuit, il devient dur, cassant et très sonore. Les arts utilisent cette propriété du bronze, dans la fabrication des tamtams, des cymbales, des médailles, des monnaies. Les objets en bronze étant une fois coulés, sont trempés, et peuvent alors être soumis à l'action du marteau, du tour, ou frappés au balancier ; on leur rend ensuite leur dureté par le recuit.

COMPOSITION DES DIFFÉRENTS BRONZES.

BRONZE DES CANONS EN FRANCE.	{	Cuivre.	100
	{	Etain	11
TAMTAMS ET CYMBALES	{	Cuivre.	80
	{	Etain	20
MIROIRS DES TÉLESCOPES	{	Cuivre.	66
	{	Etain	33
MÉTAL DES CLOCHES EN ANGLETERRE	{	Cuivre.	80
	{	Etain	10,1
	{	Zinc.	5,6
	{	Plomb.	4,3
MÉTAL DES CLOCHES EN FRANCE . .	{	Cuivre.	78
	{	Etain	22
MÉDAILLES.	{	Cuivre.	94 à 96
	{	Etain	4 à 6
	{	Zinc.	4 à 5 millièmes.

Les sous et les centimes en circulation en France ont des compositions assez variables. Les types de ces monnaies basses peuvent cependant se réduire à trois :

- 1° Les sous rouges de Louis XV et de Louis XVI ;
- 2° Les sous de cloches (simples et doubles) ;
- 3° Les sous de *cloches affinées* (tête de liberté), simples et doubles.

Les sous rouges ont été frappés avec des flans en cuivre du commerce. Ils contiennent au plus 0,50 ou 0,75 p. 100 de métaux étrangers.

Les sous de cloches varient beaucoup dans leur composition : on peut cependant évaluer à 86 p. 100 la quantité de cuivre qu'ils renferment ; les 14 autres centièmes consistent principalement en étain, mais on y trouve aussi du zinc, du fer, du plomb, des traces d'arsenic, de soufre et d'antimoine.

Les sous en métal des cloches affiné (5 et 10 centimes), portant une tête de liberté et frappés sous la république, contiennent, en moyenne, 96 centièmes de cuivre et 4 centièmes d'étain. On y rencontre quelquefois de petites quantités des métaux indiqués précédemment.

Les monnaies basses des pays étrangers, à part quelques exceptions très rares, sont faites avec du cuivre rouge, presque pur.

Les sous des colonies françaises, frappés sous le règne de Charles X, ont à peu près la composition du bronze des médailles.

Lorsque la proportion de l'étain dépasse 7 à 8 centièmes, les monnaies de bronze prennent beaucoup de dureté, et il est très difficile de leur donner une belle empreinte.

Les monnerons, ou *médailles de confiance*, frappées à la fin du règne de Louis XVI, sont remarquables par leur parfaite conservation et la délicatesse de leurs empreintes. Ces médailles étaient destinées à être échangées contre des assignats. Elles sont formées de 97 à 98 centièmes de cuivre, et de 2 à 3 centièmes de zinc et d'étain qui se trouvent unis en proportions à peu près égales.

Comme la valeur du zinc est moins élevée que celle du cuivre, et surtout que celle de l'étain, les fondeurs en bronze en introduisent toujours une certaine quantité dans le bronze destiné au moulage; la présence du zinc ne paraît pas du reste altérer les qualités des bronzes.

Ces alliages, avant d'être livrés au commerce, sont souvent *bronzés*, c'est-à-dire recouverts d'un enduit qui, tout en modifiant leur couleur, tend à les préserver de l'altération.

Pour bronzer les médailles et leur donner l'apparence du bronze florentin, on les soumet à la préparation suivante :

On fait une pâte homogène avec 500 grammes de vert-de-gris, 475 grammes de sel ammoniac, 1 décilitre et demi à 2 décilitres de vinaigre fort; on fait bouillir cette pâte pendant vingt minutes avec 8 à 10 litres d'eau dans une capsule de cuivre, et on décante le liquide clair.

On introduit dans une casserole de cuivre une partie de cette liqueur, et on y met les pièces à bronzer, en les séparant avec quelques morceaux de bois blanc, pour les empêcher d'adhérer entre elles; une ébullition d'un quart d'heure suffit pour les bronzer.

La composition qui sert à mettre le cuivre au *vert antique* est formée d'un demi-litre de vinaigre blanc, 7^{sr},6 de sel ammoniac, 7^{sr},6 de sel marin, 15,2 d'ammoniaque liquide; elle s'applique au pinceau.

FABRICATION DES BOUCHES A FEU.

Le bronze des canons est toujours un alliage de cuivre et d'étain. Pour les canons de huit et au-dessous, l'alliage est formé de 100 de cuivre et de 8 d'étain; les pièces de douze et au-dessous sont faites avec un bronze qui contient 100 de cuivre et 11 d'étain.

Les fondeurs de canons emploient différents métaux qui portent les noms de métaux neufs, de vieux bronze, et de bronze de fabrication.

Les métaux neufs sont le cuivre et l'étain du commerce ; le vieux bronze se compose de bouches à feu hors de service ; le bronze de fabrication comprend tous les débris qui proviennent des ateliers d'une fonderie.

Les différentes substances qui doivent former le bronze des canons se mélangent en général dans les proportions suivantes :

Pour 1000 kilog. de bouches à feu terminées, on emploie :

222	Cuivre neuf ;
33	Etain neuf ;
804	Vieilles pièces ;
1162	Bronze de fabrication.
<hr/>	
2221	Bronze mis en fonte.

Le cuivre employé doit être d'une grande pureté ; aussi une fonderie est-elle munie d'un fourneau d'affinage pour purifier les cuivres du commerce.

L'étain doit être également aussi pur que possible ; on donne la préférence à ceux de Banca et de Cornouailles. On évite avec soin la présence du plomb et surtout de l'arsenic.

Pour enlever le plomb contenu dans l'étain, on a recours à la liquation ; cette opération est fondée sur la fusibilité des alliages de plomb et d'étain, qui est plus grande que celle de l'étain pur ; on chauffe l'étain à une température ménagée, l'alliage s'écoule, et l'étain reste sous forme solide.

La confection des moules est d'une grande importance dans la fabrication des bouches à feu ; on a recours ordinairement au *moulage en terre*.

Le bronze est fondu en général dans des fourneaux à réverbère dont la sole est circulaire.

Dans le chargement du fourneau on doit éviter toute flamme oxidante, qui altérerait rapidement l'étain et modifierait les proportions de l'alliage.

Pendant les premières heures, le feu est conduit modérément, pour échauffer la sole par degrés ; vers la sixième ou la septième heure le bronze est en fusion. Alors on brasse vivement la matière avec des perches en bois, qui en brûlant produisent une grande quantité de gaz qui ont pour effet de mélanger intimement le cuivre et l'étain et de réduire les oxides.

Les ouvriers enlèvent toutes les scories qui ont pu se former à la surface du métal ; le bain est porté à la température la plus élevée que puissent produire les fourneaux ronds, et l'on procède à la coulée.

Les canons se coulent en syphon ; c'est-à-dire que le canal de coulée plonge jusqu'à la partie inférieure de la pièce ; le métal en fusion arrive

ainsi tranquillement dans le moule et chasse l'air devant lui : le moule est plus long que la pièce, aussi se forme-t-il en dessus, une masse de métal appelée *masselotte*, qui est destinée à fournir au retrait qu'éprouve le bronze en se solidifiant ou en pénétrant dans les parties poreuses du moule, et à retarder le refroidissement dans la partie supérieure de la bouche à feu, ce qui rend le tassement du métal plus régulier.

Quand les pièces sont refroidies, on les tourne, et on les fore en les soumettant à une série d'opérations mécaniques.

Les pièces ainsi préparées ne peuvent pas être homogènes. En effet, dès que le bronze commence à se figer, il se partage en un alliage moins fusible, qui se solidifie, et un autre plus fusible, plus riche en étain, qui monte dans le haut de la pièce ; ce dernier alliage se partage de nouveau en deux alliages, dont l'un se solidifie, et l'autre redescend dans la pièce à mesure que le retrait se détermine ; une pièce de canon est donc nécessairement formée de plusieurs alliages différemment fusibles. Du reste, en analysant le bronze pris en différentes parties de la pièce, on reconnaît que sa composition est éminemment variable.

Les pièces, après leur fabrication, sont soumises à une série d'épreuves et de vérifications prescrites par les règlements, qui ont pour but de rechercher les défauts provenant du moulage.

On appelle *soufflures* des cavités produites par les gaz qui n'ont pas trouvé d'issue, et qui ont été emprisonnés par le bronze.

Les chambres sont des cavités dont la surface est grenue ; elles proviennent d'un alliage mal fait, d'un tassement irrégulier et interrompu.

Les piqûres sont des chambres très petites.

Les cendrules sont dues à des impuretés de l'alliage.

Les sifflets sont des sillons longitudinaux.

La pièce est ensuite soumise à l'épreuve de l'eau ; on la remplit d'eau, en bouchant la lumière, et l'on recherche s'il ne s'y déclare pas de fuites.

Enfin, on soumet la pièce à l'épreuve du tir pour reconnaître les défauts occasionnés par l'explosion.

Le refoulement est une déformation due au développement du gaz de la poudre.

Les égrènements sont des vides provenant de la fusion des alliages riches en étain.

Le logement est un refoulement du métal qui se remarque dans la partie de la pièce où repose le boulet.

Les logements font ricocher le boulet dans la pièce même, et produisent des *battements*.

BRONZE DES TANTAMS ET DES CYMBALES.

Le bronze qui est employé pour faire les tantams est en général formé de 80 de cuivre et de 20 d'étain.

Dans la confection des tamtams et des cymbales, on met à profit la propriété que présente le bronze de devenir malléable par la trempe : cette découverte importante est due à M. d'Arcet.

On commence par mouler l'objet que l'on veut fabriquer ; on le chauffe ensuite au rouge vif, et on le plonge rapidement dans l'eau froide. Pendant cette opération, la pièce est serrée dans des disques de fer qui l'empêchent de se déformer ; la trempe lui donne assez de malléabilité pour qu'on puisse l'écrourir au marteau, et lui communique en outre une grande ténacité ; on peut en effet l'amincir considérablement, comme dans les cymbales, sans la briser.

Lorsque les pièces sont amenées au degré de minceur convenable, on les soumet à l'opération du *recuit* qui les rend dures et sonores.

MÉTAL DES CLOCHES.

La composition du métal des cloches est variable ; cet alliage est souvent formé de cuivre, d'étain, de zinc et de plomb. Il contient toujours de 20 à 22 centièmes de métaux blancs. Son grain est fin et serré ; il est fusible et très sonore ; on a remarqué que le zinc et surtout le plomb diminuaient la sonorité de cet alliage.

Pendant la révolution, on fut obligé d'extraire le cuivre des cloches pour en faire le bronze des canons. Les procédés que l'on employa à cette époque étaient fondés sur la propriété que possède l'étain d'être plus fusible et plus oxidable que le cuivre.

En soumettant l'alliage des cloches à un grillage dans un four à réverbère, on détermine l'oxidation de la plus grande partie de l'étain qu'il contient ; les scories qui se rassemblent à la surface du bain métallique étant réduites par le charbon, donnent un alliage d'étain et de cuivre, dont on retire facilement le premier de ces métaux par la liquation.

MAILLECHOR.

Le cuivre, le nickel et le zinc, combinés en diverses proportions, constituent les alliages connus dans le commerce sous les noms de *pak-fung* ou *cuivre blanc de la Chine*, d'*argentan*, de *maillechore*.

L'alliage que l'on trouve ordinairement dans le commerce est formé de 50 de cuivre, 25 de nickel et 25 de zinc. On l'obtient en fondant le cuivre avec le nickel, et en ajoutant en dernier lieu le zinc.

Le maillechore fabriqué avec des métaux purs et surtout exempts d'arsenic, est blanc comme l'argenterie au titre de 800 millièmes, à laquelle il peut être comparé d'ailleurs par son éclat, sa sonorité et sa grande malléabilité. On peut le réduire en feuilles et en fils très minces ; porté à une température élevée, il devient très fragile.

La densité du maillechor est de 8,5 à 8,6. Comme cet alliage est formé de trois métaux dont les sels sont vénéneux, il ne peut servir à la confection des vases destinés à la cuisson des aliments.

Le maillechor exposé à l'air au contact des acides et surtout du vinaigre, se couvre peu à peu de vert-de-gris, comme l'argent à 800 millièmes. Les objets en maillechor, frottés de temps en temps avec de la sanguine, conservent leur couleur blanche et leur éclat. On met le maillechor *en couleur*, en le trempant dans un mélange de 100 p. d'eau et de 14 p. d'acide sulfurique.

Le nickel qui entre dans la composition du maillechor vient presque entièrement d'Allemagne ; on l'extrait du speiss provenant des fabriques de bleu de cobalt ; ce nickel contient ordinairement une très petite quantité d'arsenic, de soufre et de cobalt.

On a récemment trouvé dans le Valais plusieurs mines de nickel arsenical qui conviennent à la préparation du maillechor.

Pour faire l'analyse du maillechor, on soumet cet alliage à la cémentation dans un petit creuset rempli de charbon, qu'on maintient pendant cinq à six heures au rouge vif, dans la moufle d'un fourneau de coupelle ; le zinc se volatilise, et la perte de poids de l'alliage indique la proportion de ce métal.

Le bouton formé de cuivre et de nickel est dissous dans l'acide azotique ; la liqueur est évaporée avec de l'acide sulfurique ; le résidu est repris par l'eau, et la dissolution acide est traitée par un excès d'acide sulfhydrique qui précipite le cuivre à l'état de sulfure, que l'on analyse à la manière ordinaire. La dissolution qui contient le nickel est portée à l'ébullition, afin de chasser l'hydrogène sulfuré, et on la précipite ensuite par un excès de potasse ; l'oxide de nickel est lavé et calciné au rouge vif dans un creuset de platine.

Étamage du cuivre et du laiton.

L'étamage du cuivre se fait ordinairement en décaper les pièces avec le chlorhydrate d'ammoniaque, et en étendant au moyen d'un morceau d'étope, à la surface du métal convenablement chauffé, de l'étain pur ou bien un alliage d'étain et de plomb.

On étame dans quelques cas par voie humide. Le cuivre pur ne peut pas être étamé de la sorte ; mais le laiton qui contient du zinc se prête facilement à cette opération ; c'est ainsi que l'on étame les épingles.

On commence par les décaper au moyen de la crème de tartre ; on les introduit ensuite dans une bassine de cuivre à fond plat, dans laquelle on met de l'eau, de l'étain et de la crème de tartre ; on fait bouillir pendant une heure, et après ce temps les épingles se trouvent parfaitement étamées.

La théorie de cette opération est facile à comprendre : sous l'influence de la chaleur le bitartrate de potasse dissout l'étain avec dégagement d'hydrogène, et le zinc que contient le laiton détermine ensuite le dépôt de l'étain en couches très minces à la surface des épingles.

Analyse du bronze et du laiton.

Nous supposerons que l'alliage à analyser contient du cuivre, de l'étain, du zinc et du plomb.

L'alliage limé ou réduit en grenailles est traité à chaud par huit à dix fois son poids d'acide azotique à 22° B., bien exempt d'acide chlorhydrique.

Le cuivre, le zinc et le plomb entrent en dissolution, tandis que l'étain est transformé en acide métastannique insoluble, dont on détermine le poids après l'avoir lavé et calciné. 127,2 d'acide métastannique ainsi obtenu représentent 100 de métal.

La liqueur et les eaux de lavage sont mêlées à un léger excès d'acide sulfurique pur, et évaporées presque à siccité ou plutôt jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs d'acide azotique. Le résidu, étant traité par l'eau, s'y dissout, à l'exception du sulfate de plomb qu'on recueille sur un petit filtre. 146,4 de ce sel correspondent à 100 de plomb.

On fait passer dans la liqueur un excès d'acide sulfhydrique qui précipite complètement le cuivre à l'état de sulfure; ce précipité est lavé avec de l'eau contenant une petite quantité d'hydrogène sulfuré, dans le but de prévenir la sulfatation : le dosage du cuivre à l'état de sulfure présentant des difficultés, on dissout le précipité dans l'acide azotique, on étend d'eau la liqueur, et on la traite par un excès de carbonate de potasse ou de potasse caustique. Le nouveau précipité lavé et calciné donne du deutocide de cuivre, d'où l'on déduit le poids du cuivre.

La dissolution dans laquelle on a fait passer de l'hydrogène sulfuré ne contient plus que du zinc. On la porte à l'ébullition, et lorsqu'elle ne manifeste plus aucune odeur, on la traite par un excès de carbonate de soude. Le zinc se précipite à l'état de carbonate basique, qu'on recueille sur un filtre, et qu'on calcine au rouge vif après l'avoir bien lavé. Le résidu est de l'oxide de zinc pur, qui sert à calculer la proportion du zinc contenu dans l'alliage.

Il ne faut pas oublier que les sels ammoniacaux empêchent la précipitation du carbonate de zinc par les carbonates alcalins, et que l'acide azotique en réagissant sur l'étain, même allié au cuivre, produit une certaine quantité d'azotate d'ammoniaque. Il est donc important d'évaporer jusqu'à siccité le mélange de la dissolution de zinc et de carbonate de soude; afin de chasser la totalité du sel ammoniacal.

La détermination du zinc dans les bronzes et les laitons peut se faire

avec exactitude, comme nous l'avons déjà dit, en cémentant ces alliages dans des creusets remplis de poussière de charbon, qu'on expose pendant plusieurs heures à une température d'un rouge vif. Mais lorsque le cuivre, l'étain et le zinc sont alliés au plomb, la cémentation donne lieu à une certaine volatilisation de ce dernier métal, et l'appréciation du zinc par cette méthode devient moins précise.

Si le bronze contient du fer, on dose l'étain et le plomb comme il a été dit. Après avoir séparé le cuivre par l'acide sulfhydrique, on porte la liqueur à l'ébullition, et on fait passer le fer au maximum avec une petite quantité d'eau régale; on précipite ensuite le sesqui-oxide de fer par un excès de carbonate d'ammoniaque; cet oxide, recueilli sur un filtre, lavé et calciné, donne le poids du fer.

La présence de l'arsenic dans le bronze, le cuivre, le plomb ou l'étain, se reconnaît facilement par un procédé que l'on doit à M. Levol. Ce chimiste a observé que lorsqu'on attaque par l'acide azotique de l'étain arsenical, la liqueur acide était complètement exempte d'arsenic, et que ce métalloïde restait tout entier combiné à l'acide métastannique, probablement à l'état d'acide arsenique. Cette propriété permet de constater la présence de l'arsenic non seulement dans l'étain et dans le bronze, mais dans le cuivre, le plomb, etc.; car lorsqu'il n'y a pas d'étain dans l'alliage ou dans un métal supposé arsenical, on peut en ajouter une petite quantité, avant de le soumettre à l'action de l'acide azotique.

La combinaison d'acide métastannique et d'acide arsenique, après avoir été bien lavée et séchée, est décomposée à une température d'un rouge sombre par un courant d'hydrogène pur et sec, dans une petite nacelle en verre placée dans un tube également en verre. La plus grande partie de l'acide arsenique est réduite, et l'on voit se condenser dans le tube un anneau brillant d'arsenic qu'on reconnaît facilement aux caractères que nous avons indiqués en parlant des empoisonnements par l'acide arsénieux.

L'étain qui contient encore des traces d'arsenic reste dans la nacelle, et peut être traité dans l'appareil de Marsh par l'acide chlorhydrique; il fournit alors un anneau ou des taches arsenicales.

Le plomb contenu dans les bronzes et en général dans les alliages de cuivre peut être dosé par la méthode suivante, qui est due à M. de Massas.

On attaque le bronze par un grand excès d'acide azotique; on étend d'eau la dissolution, et on en sépare l'acide métastannique qu'on lave sur un filtre. On mêle à la liqueur une petite quantité d'azotate de peroxide de fer (2 à 3 décigr. pour 2 gr. de bronze), et on verse dans le mélange un excès d'ammoniaque caustique qui précipite l'oxide de plomb avec le sesqui-oxide de fer et une très petite quantité de bi-oxide de cuivre. A la faveur du sesqui-oxide de fer, le dépôt se rassemble facilement, on le

lave jusqu'à ce que l'eau de lavage soit incolore; on le détache du filtre, et on le délaie dans un verre avec une petite quantité d'acide sulfurique pur, étendu d'eau. Les oxides de fer et de cuivre se dissolvent, tandis que l'oxide de plomb passe à l'état de sulfate qui est insoluble.

Dosage du cuivre par voie humide (1).

Après l'or et l'argent, le cuivre est peut-être le métal qu'il importe le plus de doser avec une grande exactitude.

Le cuivre entre en effet dans la composition d'un grand nombre d'alliages, tels que le bronze, le laiton, les alliages des bouches à feu, des monnaies, des médailles, des tamtams, des cymbales, etc.

La méthode analytique que nous allons faire connaître permet de doser rapidement et avec une grande exactitude le cuivre dans ses alliages; elle s'applique également à l'analyse des minerais de cuivre et de tous les sels de cuivre, tels que le sulfate, l'azotate, etc.

Le dosage du cuivre par voie humide est fondé : 1° sur la propriété que possèdent les sels de cuivre de se dissoudre dans l'ammoniaque en formant une liqueur d'une couleur bleue très intense; 2° sur la précipitation de cette liqueur ammoniacale par les sulfures solubles et sa décoloration complète, lorsqu'il ne reste plus de cuivre en dissolution.

On comprend donc qu'ayant à analyser un sel de cuivre, en le faisant dissoudre dans un excès d'ammoniaque, précipitant cette dissolution ammoniacale par une liqueur titrée de sulfure de sodium, et s'arrêtant au moment où la dissolution est décolorée, on détermine facilement la quantité de cuivre qui se trouve dans le sel.

Ce mode d'analyse peut être exécuté en présence d'un certain nombre de métaux étrangers, tels que le plomb, l'étain, le zinc, le cadmium, le fer, l'antimoine; car, en supposant une liqueur ammoniacale dans laquelle ces métaux se trouveraient, soit en dissolution, soit à l'état de précipité insoluble, l'expérience a démontré que le sulfure alcalin portait d'abord son action sur le cuivre, et qu'au moment où la liqueur, de bleue qu'elle était d'abord, se trouve décolorée, la quantité de liqueur normale ajoutée est proportionnelle à la quantité même de cuivre qui existait en dissolution : les métaux étrangers ne réagissent sur le sulfure alcalin que lorsque le cuivre est précipité.

Parmi les métaux qui peuvent être unis au cuivre, quatre seulement s'opposent à l'exécution de ce procédé de dosage; ce sont l'argent, le mercure, le cobalt et le nickel; et encore l'un d'eux, l'argent, pourrait être facilement éliminé par l'acide chlorhydrique.

En résumé, le dosage du cuivre par voie humide revient à dissoudre le sel de cuivre dans un excès d'ammoniaque, et à verser dans

(1) Pelouze, *Annales de chimie et de physique*.

cette dissolution du sulfure alcalin titré, jusqu'à ce que la liqueur se trouve complètement décolorée; la quantité de liqueur titrée que l'on ajoute pour produire la décoloration fait connaître la proportion de cuivre qui se trouvait en dissolution.

Nous dirons maintenant comment l'expérience doit être exécutée, en parlant d'abord de la préparation de la liqueur titrée de sulfure de sodium.

On pèse un gramme de cuivre pur; on le dissout dans 5 ou 6 grammes d'acide azotique; on ajoute à la liqueur 40 à 50 centimètres cubes d'ammoniaque caustique concentrée, on porte le matras à une douce ébullition, et on y verse peu à peu une dissolution de sulfure de sodium mesurée dans une burette dont chaque centimètre cube est divisé en 10 p. Le cuivre se dépose à l'état d'oxisulfure $\text{CuO}, 5\text{CuS}$. Dès que la liqueur cesse d'être colorée, ce qu'on reconnaît facilement en laissant le précipité se déposer pendant quelques instants et en lavant les parois du ballon avec une pissette remplie d'ammoniaque, on lit sur la burette le nombre de centimètres cubes employés à la décoloration de la dissolution ammoniacale, soit 30 c. c. Si un alliage ou un minerai essayé sous le poids de 1^{er},000 donne une dissolution azotique ou régale, dont la décoloration, dans un excès d'ammoniaque chaude, exige 15 divisions de la même liqueur sulfureuse, 100 parties de cet alliage ou de ce minerai contiendront 50 parties de cuivre.

Pour analyser un minerai de cuivre par cette méthode, on le pulvérise; on en pèse 1 gramme et on le dissout dans un excès d'eau régale; lorsqu'il est complètement attaqué, et que la plus grande partie de l'acide a été chassée par la chaleur, on laisse refroidir pendant quelques instants le matras, et l'on y verse un excès considérable d'ammoniaque.

Les matières insolubles et celles qui ont été précipitées par l'ammoniaque (silice, alumine, oxide de plomb, oxide d'antimoine, oxide de fer, etc.) restent en suspension dans la liqueur; il est inutile de les séparer par la filtration, car elles n'empêchent pas d'apprécier la décoloration, et d'ailleurs elles n'agissent sur le sulfure de sodium que lorsque le cuivre a été complètement précipité.

Il est facile de prouver que l'étain, le plomb, le fer, le zinc, le cadmium et l'antimoine, ne peuvent agir sur le sulfure de sodium qu'après le cuivre. On reconnaît, en effet, que s'il faut 30 centimètres cubes de liqueur normale pour décolorer un gramme de cuivre pur dissous dans l'acide azotique et traité ensuite par l'ammoniaque, il faut aussi 30 centimètres cubes de sulfure de sodium pour décolorer la même quantité de dissolution de cuivre mélangée à des sels d'étain, de plomb, de zinc, etc. On reconnaît également que si l'on fait chauffer pendant quelques instants les sulfures des métaux précédents, par exemple le sulfure

de zinc, avec l'azotate de cuivre ammoniacal, la dissolution se décolore, le cuivre se précipite et le zinc entre en dissolution; cette expérience prouve nettement que le zinc ne peut se sulfurer avant le cuivre, et que par conséquent sa présence n'influe pas sur l'exactitude du procédé de dosage par voie humide.

Lorsque l'alliage à essayer contient de l'étain, ce métal reste en suspension dans l'ammoniaque à l'état d'acide stannique, qui se dépose avec une grande lenteur et empêche de reconnaître le terme exact de la décoloration : on a remarqué que l'addition d'une petite quantité d'azotate de plomb facilitait le dépôt de l'acide stannique.

Dans ce mode d'essai, la présence du zinc, même en très petite quantité, se reconnaît facilement.

En effet, dès que le cuivre est précipité de la liqueur ammoniacale chaude, le sulfure de sodium produit un précipité blanc de sulfure de zinc, et la quantité de liqueur sulfureuse qu'il faut employer pour opérer la précipitation complète de zinc est proportionnelle à la quantité de zinc qui se trouve dans la dissolution; on peut même apprécier ainsi approximativement la proportion de ce métal qui se trouve dans l'alliage.

La présence du fer dans un essai de cuivre par la voie humide ne devient nuisible qu'autant que sa proportion est considérable, ce qui est toujours le cas le plus rare : on filtre alors le liquide ammoniacal, on lave le précipité d'hydrate de peroxide de fer, on concentre ensuite les liqueurs et les eaux de lavage réunies, et on opère comme il vient d'être dit.

Pour apprécier la proportion de cuivre existant dans un sel qui contient du fer au minimum, comme cela arrive souvent pour le sulfate de cuivre du commerce, il faut avoir le soin de peroxider le fer avec l'acide azotique; sans cette précaution, le protoxide de fer éliminé par l'ammoniaque enlèverait de l'oxygène au bi-oxide de cuivre; l'analyse serait inexacte, parce que le cuivre se précipiterait à l'état de protosulfure : Cu^2S .

On a proposé de doser le cuivre par un procédé qui consiste à dissoudre ce métal dans un acide, à sursaturer la liqueur par l'ammoniaque, et à comparer la teinte de cette dissolution à celle que donne un poids connu de cuivre pur dissous dans l'ammoniaque. Cette méthode, simple en apparence, est cependant inexacte. En effet, il est facile de s'assurer par l'expérience que l'on ne peut distinguer nettement deux dissolutions dont l'une, par exemple, contient 10 milligr. et l'autre 11 milligr. de cuivre. Ce procédé ne comporte donc pas une exactitude de 10 centièmes.

MINÉRAUX CONTENANT DU CUIVRE.

Cuivre natif.	Sulfate.
Oxidulé.	Séléniure.
Oxide.	Phosphate.
Oxichlorure.	Arséniure.
Sulfure.	Arséniates.
Cuivre pyriteux.	Arsénite.
Cuivres panachés.	Silicates hydreux.
Sulfure antimonial.	Carbonate anhydre.
Sulfure stannifère.	Carbonate vert.
Sulfure bismuthique.	Carbonate bleu.
Sulfure argentifère.	Chromate plombifère (Vauquelinite).
Sulfures arsénifères, antimonifères, plombifères (ou cuivre gris).	

MÉTALLURGIE DU CUIVRE.

Les minerais de cuivre exploités sont le cuivre natif, le cuivre oxidulé, le deutocide de cuivre, le sulfure de cuivre, et principalement le sulfure double de cuivre et de fer, nommé pyrite cuivreuse, et qui a pour formule : $\text{Cu}^2\text{S}, \text{Fe}^2\text{S}^3$.

On exploite aussi les minerais connus sous le nom de *cuivre gris*, qui sont des sulfures doubles d'arsenic, d'antimoine, de cuivre, contenant ordinairement du fer et du zinc. Les cuivres gris renferment en outre de l'argent en quantité exploitable.

Avant d'entrer dans les détails des procédés métallurgiques, nous donnerons la théorie des opérations auxquelles on soumet la pyrite cuivreuse pour en retirer le cuivre métallique.

Le minerai est d'abord débarrassé, à la mine même, de la gangue avec laquelle il est mélangé.

On le soumet ensuite au grillage. Une partie du soufre se volatilise, tandis que l'autre se dégage à l'état d'acide sulfureux ou forme de l'acide sulfurique qui s'unit aux oxides de fer et de cuivre.

Pendant le grillage, l'arsenic se dégage en partie à l'état d'acide arsénieux et de sulfure d'arsenic; le reste de l'arsenic forme des arséniates métalliques. Le fer et le cuivre s'oxident partiellement; une certaine quantité de pyrite échappe à l'action de l'oxigène.

Le minerai grillé est fondu avec du charbon et une matière siliceuse; une partie de l'oxide de cuivre est réduite, et le cuivre s'unit aux sulfures non décomposés pour produire ce que l'on appelle des *mattes*: tandis que l'oxide de fer se combine avec la silice, et forme un silicate irréductible par le charbon.

Le silice joue donc un rôle des plus importants dans la métallurgie du cuivre; elle se combine avec le protoxide de fer et le préserve ainsi de la

réduction, tandis que le deutocide de cuivre est réduit et finit par abandonner tout son cuivre à la matle : ainsi, par un grillage en présence de la silice et du charbon, le cuivre reste dans les matles, tandis que le fer passe dans les scories; c'est là le principe de la métallurgie du cuivre.

La première matle renferme déjà moins de fer et moins de soufre que le minerai de cuivre; on la soumet alors à une série de grillages, dont le nombre s'élève jusqu'à huit ou dix, quand l'opération s'exécute en tas à l'air libre, ou entre trois murs, sur une aire battue, ce qui s'appelle griller en cases.

Après ces grillages répétés, les matles se débarrassent peu à peu des corps étrangers, et l'on obtient par la fonte *du cuivre noir*.

Le cuivre noir est soumis au raffinage, qui lui enlève le soufre, le fer, le plomb, l'antimoine qu'il contient, et le transforme en *cuivre rosette*.

La purification du cuivre par raffinage se fait souvent par une méthode qui présente une grande analogie avec la coupellation. C'est par l'addition du plomb, en quantité ménagée, qu'on raffine les cuivres noirs très impurs, comme ceux que les usines françaises achètent en assez grande abondance dans l'Asie Mineure, le Pérou et le Chili. Tous les métaux étrangers, plus oxidables que le cuivre, se trouvent scorifiés à l'aide de l'oxide de plomb.

Ces principes généraux étant une fois posés, nous donnerons quelques détails sur les principales opérations qui se rapportent à la métallurgie du cuivre.

GRILLAGE DES MINERAIS.

Le grillage des minerais de cuivre peut se faire par trois procédés.

1° *Le grillage en tas*, qui s'applique ordinairement aux minerais contenant assez de pyrite de fer ou de bitume (schistes cuivreux) pour que la combustion puisse continuer lorsque le tas est allumé.

2° *Le grillage dans des fourneaux à réverbère*, qui convient aux minerais riches en cuivre et qui ne contiennent pas assez de pyrite pour brûler seuls.

3° *Le grillage dans des cases entre trois murs*, qui n'est plus appliqué qu'au grillage des matles.

Dans le grillage en tas, on construit une espèce de meule qui ressemble à celles que les charbonniers établissent dans les forêts; le minerai est amoncelé sur un lit de bois, et l'on ménage dans les masses, des ouvertures qui fournissent l'air nécessaire à la combustion; une cheminée centrale laisse dégager les produits gazeux.

Lorsque la meule est construite, on y met le feu, en ayant le soin de boucher, avec du minerai, les ouvertures qui proviennent de l'affaissement qui s'opère dans la masse, à mesure que le bois brûle. Après quel-

ques jours de combustion, il se fait une véritable distillation de soufre, et ce corps se rend dans des trous que l'on a pratiqués à la partie supérieure de la meule, dans le menu qui en forme la couche extérieure. Un tas de grillage, composé de 5,000 quintaux de minerai, reste en feu pendant six mois, et permet de récolter de 12 à 15 kil. de soufre par jour. Du reste, les quantités de soufre obtenues varient avec les saisons, les vents, et la conduite du feu.

Le grillage dans les fours à réverbère est beaucoup plus rapide que le précédent. Le minerai est porté à une température très élevée, mais qui cependant ne doit pas déterminer la fusion de la masse que l'on remue d'heure en heure pour en faciliter le grillage.

Pendant cette opération, le minerai ne change pas sensiblement de poids, car il gagne en oxygène ce qu'il a perdu en soufre et en arsenic; il se transforme en une substance noire et pulvérulente.

Le grillage produit des substances volatiles, très riches en acide sulfureux, en acide arsénieux, qui nuisent à l'agriculture, et que l'on nomme *fumées de cuivre*: on peut les condenser en partie, en les faisant passer dans des canaux où l'on introduit de l'eau en pluie fine; mais pour ne pas arrêter le tirage, il est nécessaire de ne faire tomber la pluie d'eau que dans les compartiments où le courant gazeux a la même direction que l'eau qui tombe; il faut en outre que les dimensions de ces compartiments soient telles, que l'eau en tombant y acquière une vitesse moyenne supérieure à celle du courant gazeux; alors l'eau active le tirage, loin de le ralentir.

PRÉPARATION DU CUIVRE NOIR.

Le minerai grillé contient des oxydes de cuivre, de fer, et des sulfures qui ont échappé au grillage. Les opérations que nous allons décrire ont pour but de convertir le soufre des sulfures en acide sulfureux, l'oxyde de fer en silicate de fer irréductible par le charbon, et de transformer l'oxyde de cuivre en *cuivre noir*.

Dans le traitement des minerais de cuivre pyriteux peu riches en cuivre, il n'est pas possible d'obtenir, par un seul grillage ou une seule fonte, du cuivre noir, en laissant le fer dans les scories. Il est même essentiel que les premiers grillages laissent du soufre dans le minerai, afin que, dans la fusion, tout le cuivre puisse se concentrer dans la matte, en raison de la grande affinité du cuivre pour le soufre. Si le minerai était trop grillé, une portion notable de cuivre passerait dans les scories à l'état d'oxyde. Après cette fonte pour matte, on peut griller plus complètement la matte obtenue, parce qu'on s'est déjà débarrassé de la majeure partie du fer. Quant aux scories de la deuxième fonte, elles contiennent du cuivre, mais on les repasse dans le lit de fusion de la fonte pour matte.

Fonte pour cuivre noir au fourneau à manche.

La fusion peut s'opérer au fourneau à manche.

Le minerai est mélangé à une certaine quantité de quartz qui doit scorifier l'oxide de fer, et à 50 p. 100 environ de scories provenant des opérations précédentes, et qui facilitent la fusion ; il faut ajouter une quantité suffisante de quartz, sinon une partie de l'oxide de fer se réduit, et forme des dépôts qui s'attachent au fond du fourneau : les ouvriers disent alors que les scories sont trop sèches ; si la silice est en trop grand excès, les scories deviennent pâteuses, et, dans ce cas, l'oxide de fer se trouve encore réduit.

On obtient ainsi une *matte* qui est plus riche en cuivre que le minerai grillé, et que l'on coule en pains ronds qui sont cassés en petits fragments.

Cette *matte* est ensuite soumise à dix grillages consécutifs dans des cases fermées de trois côtés par des murailles. Pendant ces opérations le soufre du sulfure de fer passe à l'état d'acide sulfureux ; l'oxide de fer se combine avec la silice ; le cuivre se concentre dans les *mattes*.

Après les dix feux, la *matte* est fondue au fourneau à manche avec des scories et une certaine quantité de quartz, et donne du cuivre noir.

Fusion du cuivre noir au four à réverbère.

Cette méthode, qui est employée en Angleterre, diffère de la précédente, en ce que les *mattes* sont soumises à des fusions et des grillages alternatifs, et non à des grillages terminés par une seule fusion.

La fusion s'opère dans des fourneaux représentés (pl. 32, fig. 1 et 2). La sole est faite de sable infusible ; elle est légèrement inclinée vers la porte de côté, pour faciliter la sortie des *mattes*. Il existe dans la paroi du fourneau un trou destiné à laisser tomber la *matte* dans une fosse remplie d'eau. Ces fourneaux sont surmontés d'une trémie. Ils sont quelquefois composés de trois étages ; la dessiccation et le grillage se font sur les deux étages supérieurs, et la fonte s'opère à l'étage inférieur.

La fusion au four à réverbère peut se partager en plusieurs opérations.

1° Fusion du minerai grillé, qui donne une première *matte* et des scories.

Les ouvriers introduisent le minerai grillé dans les trémies ; ils ajoutent une certaine quantité de scories pour augmenter la fusibilité du mélange, et si la nature du minerai l'exige, ils ajoutent à la masse une certaine quantité de chaux et de fluorure de calcium qui agissent comme fondants. Après un certain nombre de charges, et lorsque la fusion est complète, le fondeur fait sortir les scories par les portes de devant ; et

quand la matte arrive au niveau de la porte, il ouvre le trou de coulée, et la fait tomber dans une fosse remplie d'eau.

La matte ainsi grenillée est d'un gris d'acier; elle contient ordinairement 33 p. 100 de cuivre. Elle est environ quatre fois plus riche que le minerai.

2° La première matte est soumise au deuxième grillage, qui s'exécute comme le premier, dans un fourneau à réverbère, où la masse est remuée continuellement. A mesure que le grillage s'opère, la fusibilité de la matte diminue progressivement.

3° Le produit du second grillage est fondu avec des scories provenant des opérations précédentes, et coulé dans une fosse pleine d'eau. Cette matte est d'un gris clair, bleuâtre à sa surface; elle contient environ 60 p. 100 de cuivre.

4° La matte provenant de la seconde fusion est soumise à un nouveau grillage et à une fusion, et donne du *cuivre noir*, qui contient de 70 à 80 p. 100 de cuivre pur.

Le cuivre noir est soumis dans les usines anglaises au *rôtissage*.

Cette opération consiste à chauffer le cuivre noir à une température rouge et insuffisante cependant pour le faire fondre.

Le rôtissage du cuivre est une sorte de cémentation pendant laquelle le cuivre se débarrasse, par l'action de l'oxygène de l'air, du fer et du soufre qu'il contenait encore.

Dans quelques usines anglaises, on fait rôtir la deuxième matte coulée en lingots et on ne la grenaille pas; on donne un coup de feu pour opérer la fusion, et l'on coule de nouveau en lingots que l'on soumet à un second rôtissage. La matière fondue après quatre rôtissages successifs donne le cuivre noir qui est ensuite raffiné.

RAFFINAGE DU CUIVRE NOIR.

Le cuivre noir contient une certaine quantité de soufre, de fer, et quelquefois de plomb et d'antimoine. L'affinage a pour but de lui enlever ces corps étrangers.

Le soufre est volatilisé à l'état d'acide sulfureux par un grillage ménagé. Le fer, le plomb et l'antimoine sont aussi oxidés et scorifiés par un grillage en présence d'une substance quartzreuse. On ajoute souvent du plomb, dans le raffinage du cuivre, afin de faciliter la séparation des corps étrangers.

Pour atteindre tout le soufre et le fer contenus dans le cuivre, on est ordinairement obligé de *dépasser* l'affinage, c'est-à-dire de former une certaine quantité de protoxide de cuivre qui entre en dissolution dans le métal; on réduit l'oxide qui s'est formé en ajoutant du charbon; mais il faut éviter que le contact du charbon et du cuivre soit trop prolongé,

parce qu'il se formerait une certaine quantité de carbure de cuivre qui rendrait le métal aigre et cassant.

En Angleterre, l'affinage du cuivre se fait dans des fourneaux à réverbère.

Lorsque l'ouvrier reconnaît que l'oxidation a été poussée assez loin, et que le soufre et les métaux étrangers ont été complètement oxidés, il recouvre la surface du bain avec du charbon et remue le métal avec des perches de bouleau. Sous l'influence du charbon, le protoxide de cuivre tenu en dissolution dans le métal, et qui le rendait cassant, se trouve réduit; il se fait une vive effervescence, et l'on reconnaît que la réduction de l'oxide de cuivre est complète au moyen d'essais que l'on prend de temps en temps.

Quand le grain du cuivre est très fin, que sa cassure est soyeuse, et que le métal est d'un beau rouge, on regarde l'opération comme terminée.

Si par l'action trop prolongée du charbon, le métal redevenait cassant, à cause de la formation d'une certaine quantité de carbure de cuivre, l'ouvrier devrait enlever tout le charbon qui recouvre le bain, et exposer le cuivre pendant quelque temps à l'action de l'air: le métal reprendrait alors toute sa malléabilité.

La charge du cuivre dans le fourneau de raffinage est de 3000 ou 5000 kilog., l'opération dure environ vingt heures.

Raffinage du cuivre pour rosette.

Le commerce exige souvent que le cuivre soit recouvert d'une couche de protoxide de cuivre, qui est une garantie de pureté du métal; c'est à ce cuivre que l'on donne le nom de *cuivre rosette*.

Le cuivre noir provenant des fourneaux à manche, et que l'on destine à la fabrication du cuivre rosette, est affiné dans un fourneau à réverbère, qui se rapproche par sa forme des fourneaux de coupellation.

Le bassin qui doit contenir le cuivre est formé avec une brasque composée d'argile, de sable et de charbon; on en forme trois couches (pl. 32, fig. 3 et 4).

Les bassins de percée sont aussi faits avec une brasque composée d'argile et de poussier de charbon.

On introduit du cuivre noir dans le fourneau, et on le chauffe très lentement pour dessécher peu à peu la brasque des bassins.

Lorsque le cuivre est parfaitement fondu, on fait agir les soufflets, et l'on voit bientôt se former, à la surface du métal, des scories que l'on enlève aussitôt. Cette opération porte le nom de *premier décrassage*. C'est alors que commence véritablement le raffinage: le vent de la tuyère ve-

nant à frapper le bain métallique, oxide facilement les métaux étrangers; après un second décrassage, la formation des scories cesse entièrement; à ce moment le cuivre ne contient plus de fer; il se manifeste une vive ébullition due à la combustion du soufre qui passe à l'état d'acide sulfureux: on dit que le cuivre est *travaillé*.

Lorsque le cuivre présente des caractères de pureté que les ouvriers apprécient facilement, on fait les *percées*, et le cuivre coule dans les bassins de réception.

Le métal se refroidit lentement; on accélère le refroidissement en soufflant à la surface du bain, ou même en y jetant une certaine quantité d'eau qui détermine la production de masses solides, que l'on enlève successivement; ces masses portent le nom de *Rosettes*.

PROCÉDÉ DE MM. RIVOT ET PHILLIPS POUR LE TRAITEMENT MÉTALLURGIQUE DES MINÉRAIS DE CUIVRE.

Le nouveau mode de traitement métallurgique des minerais de cuivre sulfuré que l'on doit à MM. Rivot et Phillips, a été découvert à l'occasion d'un procédé imaginé en Angleterre par M. Napier, et qui consistait à soumettre le minerai préalablement grillé à l'action d'un courant voltaïque, qui arrivait dans la masse en fusion, d'un côté par la sole du fourneau en graphite, et de l'autre par une plaque de fonte suspendue à la surface du bain.

MM. Rivot et Phillips se sont assurés: 1° que le fer seul réduit le cuivre, sans l'intervention du courant voltaïque;

2° Que le fer agit sur plusieurs silicates métalliques en fusion, comme il agit à une basse température sur les dissolutions salines de ces métaux;

3° Que le protoxide de fer, combiné à la silice, et soumis à l'action de la flamme oxidante, dans un fourneau à réverbère, passe à l'état de peroxide plus facilement encore que dans les dissolutions aqueuses d'un sel de protoxide de fer exposées à l'air;

4° Que le fer plongé dans un triple silicate de cuivre, de chaux et de sesqui-oxide de fer, ne précipite pas la plus faible quantité de cuivre avant que tout le sesqui-oxide de fer ait été ramené au minimum; d'où il suit qu'une grande partie du fer introduit dans un bain de silicate de sesqui-oxide de fer s'y dissoudrait en pure perte.

MM. Rivot et Phillips ont donc été conduits, en partant des réactions que nous venons d'indiquer, à remplacer une partie de l'action du fer par celle du charbon. Quand ce dernier corps a ramené à l'état métallique une partie considérable du cuivre, et que la masse est en pleine fusion, on fait agir le fer en barres sur le silicate de protoxide de fer, de chaux et de cuivre, ne contenant plus que 2 à 3 p. 100 de cuivre.

Alors la consommation du fer, au lieu de dépasser le poids du cuivre obtenu, comme cela avait lieu dans le procédé anglais, ne s'élève pas au-delà des 15 centièmes du poids du cuivre.

Les minerais qui se composent, comme ceux de Cornouailles, de cuivre pyriteux à gangue de quartz et de pyrite de fer, sont soumis à un traitement qui se divise en trois opérations :

1° *Broyage du minerai.*

Cette opération a pour but de rendre le grillage très facile. Elle est peu coûteuse, et s'exécute au moyen de meules verticales.

2° *Grillage des minerais pulvérisés.* On l'opère dans un fourneau à réverbère analogue à ceux usités dans les usines anglaises. Il faut avoir soin, dans cette opération, d'éviter que le minerai ne s'agglomère.

On termine le grillage par un coup de feu, afin de décomposer les sulfates qui se sont formés.

L'expérience a prouvé que le soufre peut être chassé presque complètement, de sorte que le cuivre obtenu par la fusion ne contient pas plus de 4 à 5 millièmes de soufre.

3° *Fusion du minerai grillé.* On l'exécute dans un fourneau à réverbère, avec addition de chaux ou de fondants nécessaires; la réduction de l'oxide de cuivre a lieu par l'action simultanée du charbon et du fer.

Pour opérer la fusion, le minerai grillé est mélangé avec la quantité convenable de chaux ou de fondants, et de houille maigre en petits morceaux, dans la proportion en poids de 2 tiers de houille pour 1 d'oxygène à enlever au peroxide de fer et à l'oxide de cuivre. Ce mélange est chargé dans le fourneau, et porté rapidement à fusion; ce qui exige de quatre à cinq heures.

Lorsque la fusion est complète, une forte proportion de cuivre est réduite par le charbon, et l'autre reste en dissolution dans le bain.

On place alors dans la scorie des barres de fer convergentes vers la porte de travail, et maintenues horizontales et de champ, de manière à être couvertes d'une couche de matière fondue. Cette opération s'exécute facilement au moyen de cannelures ménagées par retraits de briques dans la paroi du fourneau opposée à la porte de travail. Le fourneau établi à Grenelle par MM. Rivot et Phillips recevait six barres pesant environ 40 kilogrammes et présentant une surface de 1000 centimètres carrés; la quantité de scories correspondant à cette surface a varié de 200 à 220 kilogrammes. Pour éviter l'action oxidante des flammes du fourneau, la surface du bain était couverte d'un peu de houille menue.

Après une action de trois à quatre heures, on a enlevé les barres, et l'on a fait couler le cuivre et la scorie dans un bassin latéral. La teneur des scories finales ne dépassait pas 5 à 6 millièmes de cuivre. Le cuivre

contenait moins de 4 millièmes de fer, et 2 ou 3 millièmes de soufre ; il se rapportait par sa qualité aux cuivres marchands.

La consommation du fer a varié, dans les expériences, de 3 à 6 kilogrammes. Elle dépend, du reste, de la quantité de scories sur laquelle on fait agir le fer.

La rapidité de l'opération et la faible proportion de cuivre qui se trouve dans les scories, donnent une grande importance au procédé de MM. Rivot et Phillips.

URANIUM. — URANE.

Ce métal a été découvert en 1789 par Klaproth, dans le minéral qui porte le nom de *pechblende*. Il fut examiné plus tard par MM. Arfvedson et Berzélius, et dans ces derniers temps par MM. Péligot et Ebelmen.

En 1823, M. Arfvedson crut avoir isolé l'urane métallique en réduisant par l'hydrogène, l'oxide vert d'urane. Mais en 1840, M. Péligot démontra que le corps que l'on avait pris jusqu'alors pour de l'urane était une combinaison d'oxigène avec un métal qu'il nomma *uranium*.

C'est donc M. Péligot qui le premier a obtenu, à l'état de pureté, le métal contenu dans la *pechblende*.

On prépare l'uranium pur en chauffant légèrement dans un creuset de platine un mélange de deux parties environ de chlorure vert d'uranium et d'une partie de potassium ; il se forme de l'uranium et du chlorure de potassium ; on enlève ce dernier corps par des lavages, et le métal reste pur.

L'uranium se présente avec l'aspect d'une poudre noire. Il est très combustible et brûle à une température peu élevée, avec une vive incandescence. Il se conserve à l'air sans s'oxider d'une manière apparente ; il ne décompose pas l'eau à la température ordinaire, mais se dissout dans les acides étendus en dégageant de l'hydrogène et produit alors des sels verts d'uranium.

Il s'unit au chlore et au soufre avec dégagement de chaleur.

COMBINAISONS DE L'URANIUM AVEC L'OXYGÈNE.

SOUS-OXIDES D'URANIUM.

On doit à M. Péligot la découverte de deux sous-oxides d'uranium qui sont peu stables.

Un de ces sous-oxides s'obtient en versant de l'ammoniaque dans le

sous-chlorure d'uranium, U^4Cl^3 ; il se forme un précipité brun qui a pour composition U^4O^3 , et qui correspond au chlorure précédent.

Cet oxide décompose l'eau, dégage l'hydrogène en s'appropriant l'oxygène, et se transforme en un corps verdâtre qui est encore un sous-oxide, mais dont la composition n'a pu être déterminée.

PROTOXIDE D'URANIUM. UO .

C'est cet oxide qui avait été considéré comme de l'urane métallique. On peut le préparer par différentes méthodes; celle qui réussit le mieux consiste à décomposer par l'hydrogène, dans un tube de verre et sous l'influence d'une chaleur rouge, l'oxalate jaune d'urane.

Le protoxide d'uranium ainsi préparé est pyrophorique; il se transforme à l'air en oxide noir; on peut l'obtenir cristallisé, et possédant un éclat métallique; en réduisant par l'hydrogène le chlorure double d'uranium et de potassium, ou en soumettant simplement ce chlorure double à la calcination.

L'hydrate de protoxide d'uranium se prépare en décomposant par l'ammoniaque un sel vert d'uranium, il se précipite en flocons d'un brun rougeâtre. Il est soluble dans tous les acides et reproduit les sels verts d'uranium.

OXIDE NOIR D'URANIUM. $U^4O^5 = (UO)^2, U^2O^3$.

Cet oxide s'obtient, d'après M. Péligot, en laissant oxider à l'air le protoxide d'uranium. Calciné au rouge, il absorbe l'oxygène, et se transforme en oxide vert; il est indécomposable par la chaleur, ne se combine pas intégralement avec les acides; on doit le considérer comme une combinaison de protoxide et de sesqui-oxide d'uranium.

C'est à l'état d'oxide noir que se trouve probablement l'uranium dans la pechblende, d'après M. Ebelmen.

OXIDE VERT D'URANIUM. $U^3O^4 = UO, U^2O^3$.

Cet oxide prend naissance quand on chauffe dans l'oxygène ou à l'air, l'uranium ou les oxides précédents.

M. Ebelmen s'est assuré que l'oxide vert d'uranium pouvait se combiner intégralement avec l'acide sulfurique, et former un sel représenté par la formule suivante: $U^3O^4, (SO^3)^2 = (UO, SO^3), (U^2O^3, SO^3)$.

Ce sel, chauffé avec un excès d'acide sulfurique, dégage de l'acide sulfureux, et se transforme en sulfate de sesqui-oxide d'uranium.

PEROXIDE D'URANIUM. U^2O^3 .

Cet oxide a été obtenu, à l'état d'hydrate, par M. Ebelmen, en soumettant à l'action de l'air un précipité d'un brun violacé qui se produit en exposant à la lumière solaire une dissolution d'oxalate jaune d'uranium. Le sesqui-oxide ainsi préparé a pour formule : $U^2O^3, 2HO$.

M. Malaguti a isolé un autre hydrate de peroxide d'uranium, U^2O^3, HO , en traitant par l'alcool l'azotate d'uranium; la liqueur, évaporée à sec et reprise par l'eau, laisse comme résidu un précipité d'un beau jaune qui est l'hydrate de peroxide. M. Jacquelain prépare le peroxide d'uranium en calcinant à 250° , au bain d'huile, l'azotate d'uranium.

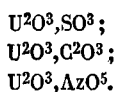
Cet oxide est jaune, il est insoluble dans l'eau, très soluble dans les acides, et forme des liqueurs d'un beau jaune; chauffé à 100° , il perd la moitié de son eau; à 300° , il devient anhydre. Par une plus forte chaleur, il dégage une partie de son oxigène, et passe à l'état d'oxide vert intermédiaire.

Le peroxide d'uranium se combine avec un grand nombre de bases, et forme de véritables sels qui sont insolubles. Il paraît donc se comporter dans certains cas comme un acide métallique.

Cet oxide présente plusieurs particularités remarquables dans ses combinaisons avec les acides.

L'acide chlorhydrique ne le transforme pas en sesqui-chlorure, mais en un composé représenté par la formule : U^2O^2, Cl .

Il se combine avec tous les acides dans la proportion de 1 équivalent d'oxide contre 1 équivalent d'acide. Ainsi, le sulfate, l'oxalate, l'azotate, ont pour formules :



Ces composés s'éloignent donc par leur composition des sels formés par les sesqui-oxides, tels que l'alumine, le sesqui-oxide de fer, etc., qui contiennent 3 équivalents d'acide pour 1 équivalent de base.

Pour expliquer cette anomalie, M. Péligot a proposé de considérer le peroxide d'uranium comme une combinaison de 1 équivalent d'oxigène avec un radical composé, U^2O^2 , qu'il a nommé l'*uranyle*.

Le peroxide d'uranium, U^2O^3 , serait un protoxide d'uranyle, U^2O^2, O , qui produirait, avec les bases, les sels présentant la composition ordinaire des sels neutres formés par les protoxides. Le sel U^2O^2, O, SO serait un sulfate neutre, correspondant aux sulfates neutres formés par les protoxides et ayant pour formule générale : MO, SO^3 .

Le composé, U^2O^2, Cl , serait un chlorure d'uranyle.

L'expérience suivante, que l'on doit à M. Ebelmen, semble appuyer l'ingénieuse hypothèse de M. Peligot.

Si l'on introduit du protoxide d'uranium, U^2O^2 (uranyle), dans de l'azotate d'argent, il se dépose de l'argent métallique, et le corps, U^2O^2 , fonctionnant alors comme un véritable corps simple, se substitue à l'argent; cette réaction n'est accompagnée d'aucun dégagement de gaz.

CARACTÈRES DES SELS VERTS D'URANIUM. (SELS DE PROTOXIDE.)

La dissolution des sels verts d'uranium donne, avec la potasse et l'ammoniaque, un précipité gélatineux, brun-noirâtre, d'oxide hydraté. Au contact de l'air, ce précipité devient jaune, et se convertit en peroxide d'uranium, qui reste combiné avec l'alcali.

L'acide oxalique forme, dans la même dissolution, un précipité blanc-verdâtre d'oxalate : $UO, C^2O^3, 3HO$.

L'acide sulfhydrique n'exerce pas d'action sur les sels formés par cet oxide : le sulfhydrate d'ammoniaque les précipite en noir.

Les sels verts d'uranium sont très avides d'oxigène; l'acide azotique les transforme, même à froid, en sels jaunes de peroxide; ils réduisent les sels d'or et d'argent.

CARACTÈRES DES SELS JAUNES D'URANIUM. (SELS DE PEROXIDE.)

La dissolution des sels de peroxide d'uranium est jaune; elle donne des précipités jaunes avec les alcalis; le peroxide d'uranium remplissant le rôle d'un acide faible, on obtient ainsi des uranates insolubles dans un excès d'alcali.

Ces sels donnent avec le carbonate de soude un précipité jaune de carbonate, soluble dans un excès de réactif et dans le carbonate d'ammoniaque.

Le cyanoferrure de potassium les précipite en rouge brun.

L'acide sulfhydrique n'exerce pas d'action sur les sels jaunes d'uranium.

Le sulfhydrate d'ammoniaque forme un précipité jaune-brun, presque insoluble dans un excès de réactif.

Le tannin fait naître dans la dissolution de ces sels un précipité brun foncé.

Les sels de peroxide d'uranium présentent un dichroïsme très marqué quand ils sont transparents et cristallisés. Ils se déposent souvent de leurs dissolutions en cristaux volumineux.

M. Peligot s'est assuré que le peroxide d'uranium se comporte comme

un véritable protoxide ; il forme en effet un émétique, et remplace l'équivalent de potasse contenu dans l'émétique ordinaire.

Son sulfate, combiné au sulfate de potasse, produit un sel double qui ne présente ni la composition ni les caractères génériques des aluns.

PROTOCHLORURE D'URANIUM. UCl .

M. Péligot a obtenu le protochlorure d'uranium en décomposant par le chlore, et sous l'influence de la chaleur, un mélange intime de protoxide d'uranium (urane) et de charbon; la réaction se fait dans un tube de verre.

Ce corps est volatil et se condense dans le tube, à une petite distance de la partie chauffée, en octaèdres d'une grande régularité, ayant une sorte d'éclat métallique et une couleur verte foncée.

Le protochlorure d'uranium est déliquescent; sa dissolution est verte.

M. Péligot a préparé, avec ce chlorure, un oxalate : $UO, C^2O^3, 3HO$, et un sulfate : $UO, SO^3, 4HO$.

M. Ebelmen a analysé un sulfate neutre de protoxide d'urane cristallisé, qui avait pour formule : $UO, SO^3, 2HO$, et un sulfate bibasique : $(UO)^2, SO^3, 2HO$.

Le corps que M. Péligot nomme *chlorure d'uranyte*, U^2O^2, Cl , s'obtient en faisant passer du chlore sur du protoxide d'uranium (U^2O^2). Le composé U^2O^2Cl peut se combiner au chlorure de potassium et au chlorhydrate d'ammoniaque pour former des composés cristallisables qui sont représentés par les formules suivantes : $U^2O^2, Cl, ClK, 2HO$ — $U^2O^2Cl, AzH^3, HCl, 2HO$.

COMPOSITION DES PRINCIPAUX SELS DE PÉROXIDE D'URANIUM.

Azotate	$U^2O^3, AzO^5, 6HO$.	(MM. Ebelmen et Péligot.)
Sulfate neutre	$U^2O^3, SO^3, 3HO$.	(M. Péligot.)
Sulfate acide	$U^2O^3, (SO^3)^2, HO$.	(M. Péligot.)
Sulfate double d'uranium et de potasse	$(U^2O^3, SO^3), (KO, SO^3), 2HO$.	(M. Péligot.)
Carbonate double d'uranium et d'ammoniaque	$U^2O^3, CO^2, (AzH^3, HO, CO^2)^2$.	
Oxalate	$U^2O^3, (C^2O^3), 3HO$.	(MM. Ebelmen et Péligot.)
Oxalate double d'uranium et de potasse	$(U^2O^3, C^2O^3), (KO, C^2O^3, 3HO)$.	(M. Ebelmen.)

PRÉPARATION DU PEROXIDE D'URANIUM ET DE SES SELS.

La *pechblende* présente, d'après M. Rammelsberg, la composition suivante :

Oxide d'uranium intermédiaire.	79,1
Silice	5,3
Oxide de plomb	6,2
Oxide de fer.	3
Chaux.	2,8
Magnésie	0,4
Arsenic	1,1
Bismuth et cuivre.	0,6
Eau	0,3

Pour préparer avec la *pechblende* les sels et le peroxide d'uranium, on peut employer les méthodes suivantes :

1° M. Arfvedson attaque le minéral réduit en poudre fine, par l'eau régale. La liqueur, évaporée à sec et reprise par l'eau, est précipitée par l'acide sulfhydrique, qui détermine la séparation de l'arsenic, du cuivre, du plomb et du bismuth. On chasse l'excès d'acide sulfhydrique par l'ébullition, et l'on traite la liqueur par l'ammoniaque ; le précipité, encore humide, est soumis à l'action du carbonate d'ammoniaque, qui laisse à l'état insoluble le peroxide de fer, et dissout les autres oxides ; la liqueur est évaporée et le résidu est soumis à la calcination. Il se forme de l'oxide d'uranium vert et des uranates de chaux, de zinc, de nickel et de cobalt. En traitant le produit de la calcination par l'acide chlorhydrique un peu étendu, l'oxide d'uranium reste à l'état de pureté, tandis que les uranates métalliques se dissolvent ; on peut retirer ensuite facilement le peroxide d'uranium de ses combinaisons avec les bases.

2° La méthode de M. Péligot est beaucoup plus simple ; elle consiste à traiter la *pechblende* pulvérisée, par l'acide azotique. Pour réduire facilement la *pechblende* en poudre, on en fait chauffer les morceaux au rouge, et on les étouffe en les projetant dans l'eau. La dissolution de la *pechblende* dans l'acide azotique est évaporée à sec, et reprise par l'eau ; il se sépare du sulfate de plomb, des sous-sulfates et des sous-arsénates de fer. La liqueur, filtrée et évaporée jusqu'à consistance sirupeuse, ne tarde pas à cristalliser. Ces cristaux sont traités par de l'éther, qui dissout l'azotate d'uranium. La dissolution étherée fournit par l'évaporation spontanée des cristaux très purs de sel d'uranium qui peuvent servir à préparer tous les composés de ce métal.

Les eaux-mères sont soumises à l'action de l'acide sulfhydrique, qui précipite le cuivre, le plomb et l'arsenic, et peuvent, au moyen d'une nouvelle calcination et d'un traitement étheré semblable au précédent, donner encore de l'azotate d'uranium.

3° M. Ebelmen prépare l'azotate d'uranium en épuisant le minerai pulvérisé par l'acide chlorhydrique étendu ; en calcinant le résidu dans un creuset ouvert avec un excès de charbon, afin de volatiliser en partie le soufre et l'arsenic ; il soumet la masse à l'action de l'acide chlorhydrique concentré qui enlève le fer, et une certaine quantité de plomb et même de cuivre ; il grille de nouveau le résidu et le traite par l'acide azotique.

Le plomb et le cuivre qui restent sont séparés par l'acide sulfhydrique. Pour enlever complètement l'arsenic, on fait bouillir la liqueur avec l'acide sulfureux, et l'on précipite l'arsenic, à l'état d'orpiment, au moyen de l'acide sulfhydrique. Les liqueurs abandonnées à l'évaporation donnent de beaux cristaux d'azotate d'uranium.

L'uranite d'Autun, d'après les analyses de M. Pélégot, est un phosphate de chaux et d'oxide d'uranium, qui doit être représenté par la formule suivante : $\text{CaO}, (\text{U}^2\text{O}^3)^2, \text{PhO}^5, 8\text{HO}$.

Dans le minéral appelé *chalkolite*, isomorphe avec l'uranite, la chaux est remplacée par l'oxide de cuivre.

L'oxide d'urane, l'uranate de potasse, ou simplement l'uranite d'Autun débarrassée de sa gangue, sont employés depuis quelque temps pour produire des verres colorés, qui sont incolores ou d'un jaune orangé, verdâtres et opalins, selon la position qu'occupent leurs facettes par rapport aux rayons lumineux.

L'uranate de potasse présente une belle teinte jaune-orangé, et pourrait être employé en peinture

TUNGSTÈNE.

Le tungstène a été découvert par Schéele en 1780, dans le minéral appelé depuis *Schéélin calcaire*, qui est un tungstate de chaux. Peu de temps après, MM. d'Elhuyart démontrèrent la présence du tungstène dans le wolfram.

Le tungstène préparé à une température peu élevée, est d'un gris foncé, et peut prendre de l'éclat par le frottement ; il est fixe et presque infusible ; il s'agglomère lorsqu'on le chauffe à la température de 150° du pyromètre, devient très dur et se laisse à peine attaquer par la lime. Sa densité est de 17,6.

Il s'oxide par le grillage, brûle, et se transforme en acide tungstique.

Il ne paraît pas décomposer l'eau ; les acides sulfurique et chlorhydrique n'exercent sur lui aucune action ; l'acide azotique ou l'eau régale le transforment en acide tungstique. L'azotate de potasse et les alcalis l'oxident et le convertissent en tungstate alcalin.

Le tungstène ne se combine pas directement avec le soufre; il brûle dans le chlore et se change en protochlorure.

On prépare le tungstène métallique en réduisant l'acide tungstique au creuset brasqué en présence du carbonate de soude, ou mieux en décomposant l'acide tungstique par l'hydrogène sec, sous l'influence d'une température élevée.

Le tungstène se combine avec l'oxygène pour former un oxide WO^2 , un acide WO^3 , et un composé intermédiaire WO^2, WO^3 .

OXIDE DE TUNGSTÈNE. WO^2 .

L'oxide de tungstène se présente sous différents aspects, selon le procédé que l'on a suivi pour le préparer : il est d'un brun mat, lorsqu'on l'obtient en réduisant l'acide tungstique pulvérulent par l'hydrogène; si l'acide tungstique employé est cristallisé, l'oxide est d'un rouge de cuivre foncé.

D'après M. Wœhler, le meilleur mode de préparation de cet oxide consiste à fondre du wolfram avec du carbonate de potasse; on lave la masse pour dissoudre le tungstate alcalin. La liqueur mêlée à 1 p. $1/2$ de sel ammoniac est soumise à l'évaporation, et le résidu est calciné dans un creuset ouvert; il reste un mélange d'oxide et de chlorure de potassium; on reprend le résidu par l'eau qui dissout le chlorure, et laisse, à l'état insoluble, l'oxide de tungstène que l'on met en digestion avec de la potasse, afin d'enlever des traces d'acide tungstique qu'il peut retenir.

L'oxide de tungstène se forme encore en chauffant au rouge l'acide tungstique dans un creuset brasqué; mais alors il est toujours mélangé avec un oxide bleu intermédiaire.

L'oxide de tungstène peut être obtenu par voie humide, en versant de l'acide chlorhydrique sur l'acide tungstique et introduisant une lame de zinc dans la liqueur; ainsi préparé, il est peu permanent et absorbe facilement l'oxygène.

L'oxide de tungstène ne se combine pas aux acides. Si on le fait bouillir avec une dissolution de potasse, il décompose l'eau et donne naissance à du tungstate de potasse; chauffé au contact de l'air, il brûle comme de l'amadou et se transforme en acide tungstique.

COMBINAISON D'OXIDE DE TUNGSTÈNE ET DE SOUDE.

On doit à M. Wœhler la découverte d'une combinaison d'oxide de tungstène et de soude, que l'on obtient en faisant passer un courant d'hydrogène sec sur du tungstate de soude très acide que l'on chauffe au rouge; la masse traitée par l'eau donne du tungstate de soude neutre qui se dissout, et laisse un résidu cristallin, de couleur jaune, ayant presque l'éclat

de l'or, qui est la combinaison d'oxide de tungstène et de soude ; on la purifie par des lavages à l'acide chlorhydrique, et on la débarrasse de l'acide tungstique en excès par des lavages alcalins.

Ce composé cristallise en cubes ; il est tout à fait inattaquable par les acides, et même par l'eau régale ; il a pour composition $\text{NaO}, 2\text{WO}^3$.

ACIDE TUNGSTIQUE. WO^3 .

L'acide tungstique est d'un beau jaune paille ; sa densité est de 6,12 ; il est insipide et insoluble dans l'eau, sans action sur les couleurs bleues végétales ; la chaleur, la lumière, les matières organiques, le ramènent à l'état d'oxide bleu intermédiaire ; il est réduit par le charbon et l'hydrogène. Fondu avec le borax, il donne un verre jaune ou rougeâtre, suivant les proportions d'acide tungstique employé. Il se combine facilement avec les bases, et se dissout dans l'ammoniaque, lorsqu'il n'a pas été calciné.

On prépare l'acide tungstique : 1° en chauffant à l'air le protoxide de tungstène ; 2° en décomposant le tungstate d'ammoniaque par la chaleur, dans des vases ouverts ; 3° en grillant le sulfure préparé par voie humide ; 4° en décomposant un tungstate par un acide : ce dernier procédé est employé ordinairement pour préparer l'acide tungstique. On calcine au rouge le wolfram avec un excès de carbonate de potassé ou de soude ; on traite la masse par l'eau qui laisse à l'état insoluble les oxides de fer et de manganèse : la liqueur filtrée contient le tungstate de soude qu'on décompose par l'acide chlorhydrique.

Comme il est difficile de laver l'acide tungstique ainsi préparé, et de le séparer de l'acide chlorhydrique qu'il retient, on a proposé d'ajouter au mélange de tungstate alcalin et d'acide chlorhydrique en excès, du zinc qui ramène l'acide tungstique à l'état d'oxide bleu dont le lavage est plus facile : cet oxide, chauffé à l'air ou avec de l'acide azotique, se convertit facilement en acide tungstique.

OXIDE BLEU DE TUNGSTÈNE. WO^3, WO^2 .

Ce composé se produit toutes les fois que l'acide tungstique est soumis à une réduction partielle ; il se forme principalement :

- 1° D'après M. Malaguti, lorsqu'on fait arriver un courant d'hydrogène sûr de l'acide tungstique chauffé à la flamme d'une lampe à alcool ;
- 2° Par la calcination en vase clos du tungstate d'ammoniaque ;
- 3° Quand on introduit du zinc dans une liqueur contenant à la fois de l'acide tungstique et de l'acide chlorhydrique.

L'acide tungstique se combine avec l'oxide de tungstène en plusieurs proportions, pour former des composés dont la teinte est verdâtre.

SULFURES DE TUNGSTÈNE. WS^2 — WS^3 .

Les sulphydrates de sulfures dissolvent l'acide tungstique ; lorsqu'on sursature cette dissolution par un acide, il s'en sépare un précipité brun qui est le sulfure WS^3 , correspondant par sa composition à l'acide tungstique WO^3 .

Exposé à une chaleur rouge, ce persulfure se décompose et laisse pour résidu un sulfure WS^2 , qu'on peut aussi préparer en calcinant fortement un mélange d'une partie d'acide tungstique et de 6 parties de cinabre.

TUNGSTATES.

Les seuls tungstates solubles sont à base de potasse, de soude et d'ammoniaque ; les tungstates de soude et d'ammoniaque cristallisent facilement.

Tous les tungstates neutres sont décomposés par les acides solubles, qui produisent un précipité consistant en un tungstate acide, qu'une ébullition prolongée avec un excès d'acide transforme en acide tungstique pur d'une couleur jaune.

L'acide sulfureux ne décompose pas les tungstates alcalins ; l'acide sulphydrique et les sulfures n'y forment pas de précipité, mais les changent en sulfures doubles solubles. Le cyanoferrure de potassium ne les précipite pas.

Le zinc, en présence d'un excès d'acide chlorhydrique, les colore en bleu.

M. Margueritte a obtenu des tungstates qui résistent à l'action des acides ou ne sont précipités qu'avec une extrême lenteur.

D'après les nouvelles recherches de M. Laurent, il existe plusieurs hydrates de l'acide tungstique, qui forment avec l'ammoniaque des sels correspondant à ces hydrates. Ces divers composés laissent par la calcination un résidu WO^3 , qui présente la même composition centésimale, quel que soit l'acide ou le sel ammoniacal dont il dérive ; mais qui ne peut régénérer que l'espèce de tungstate d'ammoniaque qui a servi à le préparer.

L'acide tungstique qu'on obtient sous la forme d'une poudre jaune par l'action de l'acide azotique ou de l'eau régale sur le wolfram, ayant pour formule $WO^3.HO$, les autres acides tungstiques sont représentés par les formules suivantes : W^2O^6 , W^3O^9 , W^4O^{12} , W^5O^{15} , W^6O^{18} . Ces diverses modifications de l'acide tungstique expliqueraient les réactions singulières de quelques tungstates. Ainsi l'on sait que quelques uns de ces sels laissent précipiter complètement leur acide lorsqu'on les traite par les acides azotique ou chlorhydrique, tandis que d'autres ne donnent pas de précipité, même dans des liqueurs très concentrées : cette différence, signalée principalement par M. Margueritte, tiendrait,

d'après M. Laurent, à l'espèce d'acide qui se trouve dans ces tungstates ; les tungstates ordinaires MO, WO^3 , contiennent un acide insoluble, et les tungstates $\text{MO}, \text{W}^3\text{O}^6$ et $\text{MO}, \text{W}^5\text{O}^{15}$, sont formés par un acide qui se dissout dans l'eau.

M. Laurent a constaté en outre que tous les tungstates, à l'exception des sels neutres (MO, WO^3), retiennent une certaine quantité d'eau qui ne peut pas être remplacée par les oxides métalliques, et constitue une partie essentielle de ces sels, car leurs propriétés dépendent de la présence même de cette eau.

Voici les noms et la composition que M. Laurent assigne aux divers états de l'acide tungstique, et à quelques unes des combinaisons de cet acide avec l'eau et avec les bases.

1^{re} Type. — *Tungstates.*

Acide tungstique anhydre.	WO^3 ;
— hydraté.	WO^3, HO ;
Tungstate d'ammoniaque.	$\text{AzH}^3, \text{HO}, \text{WO}^3$;
— de potasse.	$\text{KO}, \text{WO}^3, 5\text{HO}$;
— de soude.	$\text{NaO}, \text{WO}^3, 2\text{HO}$.
	Etc.

2^e Type. — *Isotungstates.*

Acide isotungstique anhydre	W^2O^6 ;
— hydraté.	$\text{W}^2\text{O}^6, \text{HO}$.

3^e Type. — *Métatungstates.*

Acide métatungstique anhydre	W^3O^9 ;
— — desséché à la températ. ordin. ($\text{W}^3\text{O}^9, \text{HO}$), 2HO.	

4^e Type. — *Paratungstates.*

Acide anhydre	W^4O^{12} ;
Acide desséché à 200°.	$\text{W}^4\text{O}^{12}, 2\text{HO}$;
Paratungstate de potasse	$(\frac{5}{3}\text{KO}, \frac{1}{3}\text{HO}, \text{W}^4\text{O}^{12}), 2\text{HO}$.

5^e Type. — *Homotungstates.*

Homotungstate d'ammoniaque.	$(\frac{5}{6}(\text{AzH}^3), \frac{1}{6}(\text{HO}), \text{W}^5\text{O}^{15}), 8\text{HO}$.
-------------------------------------	--

6^e Type. — *Polytungstates.*

Acide anhydre	W^6O^{18} ;
Acide desséché à 200°.	$\text{W}^6\text{O}^{18}, 3\text{HO}$;
Polytungstate d'ammoniaque	$(\text{AzH}^3)^3, 3\text{HO}, \text{W}^6\text{O}^{18}$.

L'acide tungstique qu'on obtient en traitant le wolfram par l'eau ré-

gale contient un équivalent d'eau qu'il ne perd qu'au-dessus de 200°; il est soluble dans l'ammoniaque, et produit un sel blanc qui peut cristalliser en prismes à 6 pans ou en lames minces qui ont à peu près l'aspect de l'acide borique. Ce sel se décompose par l'évaporation, et se change, d'après M. Laurent, en paratungstate d'ammoniaque. Ce nouveau sel est peu soluble dans l'eau, et par l'addition d'un excès considérable d'ammoniaque, il ne peut plus se redissoudre dans la quantité de liquide qui le tenait primitivement en dissolution.

Le précipité blanc, gélatineux, qu'on obtient en traitant les tungstates de potasse ou de soude neutres par l'acide azotique, est un hydrate différent du précédent, mais qu'une dessiccation ménagée ramène à l'état de WO^3,HO .

WOLFRAM.

On n'a rencontré ce corps jusqu'à présent que dans les terrains primitifs et accompagnant presque toujours les minerais d'étain. Il se trouve principalement en Saxe, en Suède, en Espagne, en France, dans les environs de Limoges.

Le wolfram de la Haute-Vienne a pour formule : $(FeO,WO^3)^3,(MnO,WO^3)$, et celui de Zinnwald : $(FeO,WO^3)^2,(MnO,WO^3)^3$. Ils contiennent l'un et l'autre une petite quantité de chaux et de magnésie.

Le wolfram se présente en gros cristaux, d'un brun noir éclatant, à cassure lamelleuse, dont la forme primitive est le prisme quadrangulaire.

Sa densité est de 7,333. L'eau régale l'attaque assez facilement, et en sépare l'acide tungstique en poudre jaune. Fondu avec les alcalis ou les carbonates alcalins, le wolfram est décomposé et donne une dissolution qui laisse précipiter par les acides de l'acide tungstique hydraté.

Le wolfram de Limoges fournit les $3/4$ de son poids environ d'acide tungstique.

MOLYBDÈNE.

Le molybdène a été découvert en 1778 par Schéele.

Ce métal est blanc, il a l'apparence de l'argent mat, et peut être poli; sa densité est de 8,615. Il entre difficilement en fusion; on l'obtient cependant en culot: exposé à l'air, il éprouve une oxydation superficielle; si on le chauffe au rouge, il passe d'abord à l'état d'oxyde brun et devient ensuite bleu; à une température plus élevée, il se transforme en cristaux blancs d'acide molybdique.

L'acide azotique attaque vivement le molybdène, et le change en acide molybdique,

DEUTOXIDE DE MOLYBDÈNE.

L'acide sulfurique concentré réagit sur le molybdène, l'oxide sous l'influence de la chaleur, et dégage de l'acide sulfureux.

Les acides chlorhydrique, phosphorique et fluorhydrique sont sans action sur ce métal.

On prépare le molybdène en réduisant l'acide molybdique, par le charbon ou par l'hydrogène, à une température rouge.

Le molybdène se combiné en trois proportions avec l'oxigène, forme deux bases salifiables, qui ont pour formules : MoO et MoO^2 , et un acide qui est représenté par MoO^3 .

PROTOXIDE DE MOLYBDÈNE. MoO .

Cet oxide est d'un brun noir; on peut l'obtenir à l'état anhydre, en décomposant l'acide molybdique par une petite quantité de charbon: on le prépare à l'état hydraté, en dissolvant un molybdate dans un excès d'acide chlorhydrique, et en mettant la liqueur en digestion avec du zinc; elle devient d'abord bleue, puis rougeâtre, et enfin noire; la dissolution contient alors du chlorure de zinc et du protochlorure de molybdène, MoCl . La potasse en excès précipite de cette dissolution de l'hydrate d'oxide de molybdène qui est brun.

L'hydrate de protoxide de molybdène, chauffé dans le vide jusqu'au rouge naissant, se déshydrate d'abord, devient tout à coup incandescent, et perd sa solubilité dans les acides. Il est insoluble dans les alcalis, mais se dissout dans le carbonate d'ammoniaque. Lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, il se transforme en deutoxide.

DEUTOXIDE DE MOLYBDÈNE. MoO^2 .

On obtient cet oxide à l'état anhydre, en chauffant fortement du molybdate d'ammoniaque, ou en calcinant un mélange de molybdate de soude et de chlorhydrate d'ammoniaque.

Pour préparer le deutoxide de molybdène hydraté, on traite une dissolution d'acide molybdique dans l'acide chlorhydrique, par du cuivre; on forme ainsi du chlorure de cuivre et du bichlorure de molybdène; en ajoutant dans la liqueur un excès d'ammoniaque, on précipite l'hydrate de deutoxide de molybdène, tandis que l'oxide de cuivre est maintenu en dissolution.

Cet oxide ressemble entièrement à l'hydrate de sesqui-oxide de fer; il s'oxide à l'air, et devient vert en se transformant en molybdate de molybdène. Il est un peu soluble dans l'eau, rougit faiblement le tournesol, et cependant ne se comporte dans aucune circonstance comme un acide.

ACIDE MOLYBDIQUE. MoO_3 .

Cet acide est blanc et devient jaune par la calcination; il peut être obtenu cristallisé en aiguilles soyeuses et brillantes; il est fusible, et se prend en masse cristalline par le refroidissement; il se volatilise surtout lorsqu'on le chauffe dans des vases ouverts; ses vapeurs se condensent en écailles blanches et cristallines. Sa densité est de 3,5.

L'acide molybdique est un peu soluble dans l'eau, qui en prend 1/570 de son poids à la température ordinaire; il est beaucoup plus soluble à chaud. Sa dissolution rougit le tournesol.

Les métaux, les acides, ou les sels qui absorbent facilement l'oxygène, tels que le fer, le zinc, l'acide sulfhydrique, le sulfate de protoxide de fer, le protochlorure d'étain, etc., ramènent l'acide molybdique à l'état d'un oxide bleu intermédiaire.

L'acide molybdique se prépare au moyen du sulfure que l'on trouve dans la nature.

Il suffit de griller ce corps pendant un certain temps, ou de l'oxider par l'acide azotique, pour le transformer en acide molybdique impur. On purifie l'acide molybdique en le faisant entrer en combinaison avec les bases, et principalement avec l'ammoniaque, et en décomposant le molybdate d'ammoniaque par un acide qui donne de l'acide molybdique pur.

L'oxide de molybdène, traité par l'acide azotique, produit aussi de l'acide molybdique.

MOLYBDATES D'OXIDE DE MOLYBDÈNE.

L'acide molybdique se combine avec le deutoxide de molybdène en différentes proportions, et forme des oxides intermédiaires qui présentent de belles teintes bleues ou vertes.

Le composé bleu que quelques chimistes ont considéré comme un *acide molybdeux*, et qui est un oxide intermédiaire, s'obtient :

- 1° En réduisant l'acide molybdique par le charbon à une basse température;
- 2° En triturant pendant longtemps, dans l'eau, un mélange de 4 p d'acide molybdique et de 3 p. de deutoxide de molybdène;
- 3° En faisant passer un courant d'hydrogène sur de l'acide molybdique chauffé au rouge naissant;
- 4° En précipitant du bichlorure de molybdène par du molybdate d'ammoniaque.

Ce corps est soluble dans l'eau; il est précipité de sa dissolution par du sel ammoniac; l'air, l'acide azotique, le chlore, le changent rapidement en acide molybdique. Il paraît être formé par la combinaison de 4

équivalents d'acide molybdique avec 1 équivalent de deutocide de molybdène; sa formule est : $\text{MoO}^2, (\text{MoO}^3)^4$.

Il existe un autre molybdate de molybdène, de couleur verdâtre, qui a pour formule : $\text{MoO}^2, (\text{MoO}^3)^2$.

MOLYBDATES.

L'acide molybdique se combine avec les alcalis et forme des sels incolores et cristallisables, d'une saveur faiblement métallique. Ces sels peuvent être neutres ou acides : dans les molybdates neutres, le rapport de l'oxigène de l'acide à l'oxigène de la base est de 3 : 4.

Les autres molybdates métalliques sont en général insolubles, et se produisent par double décomposition.

L'acide molybdique est précipité de ses dissolutions par tous les acides, et redissous par un excès d'acide, excepté par l'acide azotique.

Les dissolutions des molybdates dans les acides, étendues d'eau et soumises au contact du zinc, deviennent successivement bleues, vertes et noires, et laissent déposer, en dernier lieu, un précipité d'une couleur de rouille.

CARACTÈRES DES SELS DE PROTOXIDE DE MOLYBDÈNE.

Potasse. — Précipité brun, insoluble dans un excès de réactif.

Ammoniaque. — Même réaction.

Carbonate de potasse. — Précipité brun, à peine soluble dans un excès de réactif.

Carbonate d'ammoniaque. — Précipité brun, très soluble dans un excès de précipitant.

Cyanoferrure et cyanoferride de potassium. — Précipité brun.

Sulphhydrate d'ammoniaque. — Précipité brun, soluble dans un excès de réactif.

Acide sulfhydrique. — Précipité noir, ne se formant que lentement.

CARACTÈRES DES SELS DE DEUTOXIDE DE MOLYBDÈNE.

Potassé. — Précipité brun, insoluble dans un excès de réactif.

Ammoniaque. — Même réaction.

Carbonates de potasse, de soude, bicarbonates, carbonate d'ammoniaque. — Précipité brun, soluble dans un excès de réactif.

Cyanoferrure et cyanoferride de potassium. — Précipité brun.

Sulphhydrate d'ammoniaque. — Précipité brun, soluble dans un excès de réactif. Cette dissolution est précipitée en jaune par l'acide chlorhydrique.

Acide sulfhydrique. — Précipité brun, se formant lentement.

SULFURES DE MOLYBDÈNE.

On connaît trois sulfures de molybdène :



Le bisulfure, MoS^2 , se rencontre assez souvent dans le granit, mais toujours en petite quantité. Ce minéral sert à préparer tous les composés de molybdène. Il présente l'aspect du graphite; sa couleur est d'un gris plombé; sa densité est de 4,138. Il résiste à une température très élevée sans se fondre ni se volatiliser. L'acide sulfurique concentré et bouillant l'attaque en dégageant de l'acide sulfureux, et en produisant une dissolution bleue. L'eau régale le dissout également; l'acide azotique l'oxide et le transforme en acide sulfurique et en acide molybdique insoluble.

Les sels de protoxide et de bi-oxide de molybdène sont peu connus et sans usage.

Depuis quelque temps on trouve dans le commerce, et particulièrement en Prusse et en Bohême, du molybdate de plomb natif en petits cristaux presque purs, qui peuvent servir à la préparation des autres combinés du molybdène.

BIMOLYBDATE DE SOUDE. $\text{Na}_2\text{O}, (\text{MoO}_3)^2, 7\text{HO}$.

Pour obtenir le bimolybdate de soude, on fait un mélange intime de 5 parties de molybdate de plomb naturel avec 2 parties de carbonate de soude anhydre, et on le chauffe jusqu'à fusion complète dans un creuset de fer. La masse fondue est traitée par l'eau; le plomb reste en partie à l'état métallique et en partie à l'état d'oxide. On fait cristalliser la dissolution pour séparer la plus grande partie du carbonate de soude, et l'on ajoute ensuite dans la liqueur un excès d'acide acétique; il se forme de l'acétate de soude et du bimolybdate de soude: ce dernier sel se dépose aussitôt en petits cristaux; par l'évaporation on obtient la portion qui était restée dans la liqueur; une seconde cristallisation donne du molybdate de soude très pur.

VANADIUM.

Le vanadium a été découvert en 1830 par Sefstrom, dans un fer suédois remarquable par sa ductilité, et qui avait été fabriqué avec l'oxide de fer magnétique du mont Taberg. On l'a trouvé ensuite dans une mine de plomb du Mexique, dans le cuivre schisteux de Mansfeld, et dans quelques minerais noirs d'urane. Ce métal a été surtout étudié par M. Berzélius.

Le vanadium est blanc ; il ressemble à l'argent et surtout au molybdène. Il n'est pas ductile ; il est bon conducteur de la chaleur et de l'électricité.

Il se dissout facilement dans l'acide azotique ou dans l'eau régale ; cette dissolution est d'un beau bleu.

Les acides sulfurique et chlorhydrique l'attaquent très difficilement.

Il se combine en trois proportions avec l'oxygène, et forme un protoxide qui a pour formule VO, un deutoxide VO², et un acide qui a pour composition VO³.

Ces oxides peuvent en outre se combiner entre eux en plusieurs proportions pour produire des oxides intermédiaires qui sont remarquables par leurs belles teintes vertes ou pourpres.

PROTOXIDE DE VANADIUM. VO.

Le protoxide de vanadium s'obtient en réduisant l'acide vanadique par l'hydrogène à une température rouge, ou en cet acide fondant au creuset brasqué. Ce corps est indifférent ; il ne se combine ni aux acides, ni aux bases.

DEUTOXIDE DE VANADIUM. VO².

Le deutoxide de vanadium peut se préparer en précipitant un sel de deutoxide de vanadium par la potasse.

Cet oxide à l'état d'hydrate est blanc, et devient brun par la dessiccation. Il se dissout dans les acides et forme des sels dont la teinte est bleue. Il s'unit aussi aux bases et produit des sels auxquels on pourrait donner le nom de *vanadites*. Exposé à l'air, il prend une teinte verdâtre et se transforme en oxide intermédiaire.

ACIDE VANADIQUE. VO³.

L'acide vanadique s'obtient en chauffant le vanadate d'ammoniaque dans un creuset de platine ouvert ; il se forme d'abord un oxide noir qui absorbe l'oxygène, et se transforme en acide vanadique.

Cet acide est jaunâtre, rougit fortement le tournesol, entre en fusion à la température rouge, et devient incandescent au moment de sa solidification : il supporte une température blanche sans se décomposer. Il est légèrement soluble dans l'eau qu'il colore en jaune.

L'acide vanadique est réduit à l'état d'oxide, par les acides oxalique, tartrique, l'alcool, le sucre, etc. Fondu avec le borax, il donne une masse colorée en vert.

L'acide vanadique se combine facilement aux bases ; les vanadates alcalins sont solubles dans l'eau et cristallisables.

OXIDES INTERMÉDIAIRES.

Les oxides de vanadium hydratés exposés à l'air absorbent l'oxygène et donnent naissance à des combinaisons en proportions différentes d'acide vanadique et de bi-oxide de vanadium.

Ces composés peuvent aussi être obtenus, soit en chauffant directement le bi-oxide de vanadium avec l'acide vanadique, soit en mêlant des dissolutions de bivanadate de potasse et d'un sel neutre de bi-oxide de vanadium. Les composés $\text{VO}^2, (\text{VO}^3)^2$, et $\text{VO}^2, (\text{VO}^3)^4$, forment, lorsqu'on les met dans l'eau, des dissolutions d'une belle couleur verte. Ils s'oxydent par le contact prolongé de l'air, et passent successivement au jaune verdâtre et au jaune orangé.

M. Berzélius a fait connaître un vanadate plus basique que les précédents, dont la couleur est pourpre.

CARACTÈRES DES SELS DE BI-OXIDE DE VANADIUM.

Le protoxide de vanadium ne se combine pas avec les acides; le bi-oxide VO^2 forme avec les acides des dissolutions d'un bleu d'azur. Ces sels desséchés sont ordinairement bruns et plus rarement verts. Leur saveur rappelle celle des dissolutions de fer. La potasse et la soude produisent dans les sels de vanadium un précipité blanc-grisâtre, qui brunit au contact de l'air, et qui se dissout dans un excès d'alcali. L'ammoniaque en excès y forme un précipité brun.

L'acide sulfhydrique ne les trouble pas; les sulfures solubles y font naître un précipité noir, soluble dans un excès de réactif, et la liqueur devient pourpre.

Les carbonates alcalins produisent dans les sels de vanadium un précipité blanc-grisâtre; le cyanoferrure de potassium donne un précipité jaune-citron qui verdit à l'air.

L'acide tannique y forme un précipité d'un bleu intense, qui ressemble beaucoup au tannate de sesqui-oxide de fer.

COMBINAISONS DE L'ACIDE VANADIQUE AVEC LES ACIDES.

Les acides sulfurique, azotique, phosphorique, arsénique, oxalique, tartrique, etc., se combinent en proportions définies avec l'acide vanadique. Ces sortes de sels ou d'acides doubles ont été particulièrement étudiés et analysés par M. Berzélius. Ils cristallisent avec facilité, et leur composition suit les règles ordinaires de la saturation. Ainsi le sulfate neutre d'acide vanadique a pour formule : $\text{VO}^3, 3\text{SO}^3$.

Ces composés sont rouges ou jaunes, d'une saveur acide et astringente; leurs dissolutions se décolorent quand on les chauffe; elles deviennent bleues quand on les met en contact avec l'acide sulfhydrique, l'alcool,

le sucre, et surtout le tannin. L'acide vanadique perd alors une partie de son oxygène, et passe à l'état de bi-oxyde de vanadium qui reste en dissolution dans l'acide, qui était combiné d'abord à l'acide vanadique.

TANTALE OU COLOMBIUM.

Ce métal fut découvert en 1801 par M. Hatchett, dans un minéral venant d'Amérique; on lui donna le nom de colombium.

L'année suivante, M. Ekeberg retira de minéraux très rares provenant de Suède, un métal qu'il crut être nouveau, et auquel il donna le nom de *tantale*; en 1809, Wollaston démontra que le tantale et le colombium étaient identiques.

Le tantale existe à l'état d'acide tantalique, et se trouve combiné aux oxydes de fer, de manganèse, d'yttrium, d'uranium, de tungstène, dans des minéraux très rares qui portent les noms de *tantalite*, d'*yttrotalite*.

L'oxyde de tantale n'étant pas réductible par le charbon, pour obtenir le tantale, il faut décomposer son chlorure, à une température rouge, par le potassium ou par un courant de gaz ammoniac.

Le tantale est noir; quand il est en poudre, il prend un éclat métallique par le brunissoir. Il est infusible, même au feu de forge. Chauffé au contact de l'air, il brûle vivement et se transforme en acide tantalique.

Le tantale se combine avec l'oxygène en deux proportions.

Le protoxyde de tantale a pour formule : TaO . Il s'obtient en réduisant l'acide tantalique dans un creuset brasqué; il est d'un gris foncé; il raie le verre et n'est dissous par aucun acide.

L'acide tantalique a pour composition : Ta_2O_3 . Il est blanc, insoluble, infusible et indécomposable par la chaleur; d'une densité de 6,78; il rougit le tournesol quand il est hydraté. Il se dissout dans les acides fluorhydrique et chlorhydrique; semblable à quelques acides métalliques, et principalement à l'acide stannique, il peut exister sous deux états isomériques différents. L'acide tantalique hydraté $Ta_2O_3, 3HO$ est soluble dans la potasse caustique et dans le bi-oxalate de potasse.

Les sels de tantale sont à peine connus.

Le perchlorure de tantale peut être obtenu, sous forme de prismes jaunâtres, fusibles à 221° , en exposant au rouge vif, à l'action du chlore sec, un mélange d'acide tantalique et de charbon. L'eau le décompose en acides chlorhydrique et tantalique.

Le sulfure de tantale Ta_2S_3 est une poudre grise d'un aspect métallique, qu'on obtient en chauffant l'acide tantalique dans la vapeur de sulfure de carbone.

Les tantalates alcalins, et particulièrement celui de soude, ne sont précipités que d'une manière incomplète par l'acide chlorhydrique. L'eau bouillante les décompose en un sel acide, incolore, qui se précipite, et en un tantalate basique qui reste dissous.

D'après M. Hermann, quand on plonge une lame de zinc dans une dissolution chlorhydrique d'acide tantalique hydraté, la liqueur reste incolore, et après un contact prolongé, l'acide tantalique se précipite en flocons blancs. On a cru pendant longtemps qu'il se produisait dans cette réaction un oxide intermédiaire de tantale.

L'acide tantalique fondu avec le borax ou avec le sel de phosphore donne, dans les flammes intérieure et extérieure du chalumeau, un verre incolore, qui devient laiteux lorsqu'il est complètement saturé d'acide tantalique.

M. H. Rose et M. Hermann ont proposé de substituer à l'équivalent du tantale, 1148,3, que nous avons donné d'après M. Berzélius, le nombre 1531,15. L'acide tantalique aurait alors pour formule : TaO^2 .

NIOBIUM ET PÉLOPIUM.

M. H. Rose a trouvé récemment, dans certains échantillons de tantalite deux métaux nouveaux auxquels il a donné les noms de niobium et de pélopium.

Le niobium a été retiré des tantalites provenant de l'Amérique septentrionale. Il peut, comme le tantale, se combiner avec l'oxygène, pour former un acide que M. H. Rose a nommé *acide niobique*.

On observe les différences suivantes entre les acides niobique et tantalique. La densité de l'acide niobique est plus faible que celle de l'acide tantalique. L'acide niobique devient jaune quand on le chauffe, et redevient blanc par le refroidissement : l'acide tantalique ne change pas de couleur quand on le soumet à l'action de la chaleur. L'acide sulfurique ne précipite pas complètement à froid l'acide tantalique d'un tantalate alcalin, tandis que l'acide niobique est précipité entièrement d'un niobate par l'acide sulfurique froid.

Les combinaisons des acides tantalique, niobique et pélopique avec la potasse, traitées d'abord par un acide, et ensuite par la teinture de noix de galle, sont décomposées, et donnent des précipités différemment colorés ; avec l'acide tantalique il se forme un précipité d'un jaune clair, avec l'acide niobique on produit un précipité brun foncé, et avec l'acide pélopique il se forme un précipité orange.

L'acide niobique en dissolution dans l'acide chlorhydrique, traité par le zinc, produit une liqueur d'un très beau bleu.

On peut obtenir facilement le niobium métallique, en chauffant dans un courant d'ammoniacque du chlorure de niobium saturé de gaz ammoniac.

Le niobium, ainsi que le tantale, est insoluble dans l'eau régale, mais se dissout dans un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide azotique.

Les acides niobique et pélopique mêlés à du charbon sont décomposés par le chlore à une température rouge, et convertis en chlorures. Le chlorure de pélopium est jaune et fusible à 212° . Le chlorure de niobium est blanc, infusible et beaucoup moins volatil que le chlorure de pélopium. L'eau convertit ces deux chlorures en acide chlorhydrique et en acides pélopique ou niobique.

L'hydrogène est sans action sur les acides tantalique, niobique et pélopique : ces deux derniers acides sont transformés en sulfure par l'hydrogène sulfuré.

ILMÉNIUM.

D'après M. Hermann, il n'existerait pas d'acide tantalique dans l'yttrantalite de Sibérie : ce minéral contiendrait un acide particulier résultant de l'oxidation d'un nouveau métal, l'*ilménium*.

Ce métal, dont l'existence n'est pas encore entièrement mise hors de doute, présenterait la plus grande analogie avec le tantale, le niobium et le pélopium.

L'acide ilménique a une densité de 4,1 à 4,2, tandis que la densité de l'acide tantalique s'élève à 6,78.

L'acide ilménique prend une couleur jaune foncée quand on le calcine : son hydraté bleuit par le contact du zinc et de l'acide chlorhydrique. L'hydrate d'acide ilménique n'est pas soluble dans l'acide chlorhydrique, et cette propriété le distingue de l'acide niobique : il donne un verre incolore quand on le fond avec du borax au chalumeau.

L'ilménate de soude, mêlé à de l'acide chlorhydrique, produit, avec le cyanoferrure de potassium ou la noix de galle, un précipité brun, beaucoup plus foncé que les précipités obtenus, dans des conditions semblables, avec le tantalate ou le niobate de soude.

L'équivalent de l'ilménium diffère beaucoup des équivalents du tantale et du niobium, et il est plus léger. Si l'on représente par HIO_2 la composition de l'acide ilménique, l'équivalent de l'ilménium est de 750 environ.

L'acide ilménique produit, avec l'acide sulfurique, une combinaison qui se détruit entièrement sous l'influence d'une grande quantité d'eau, en laissant un résidu d'acide ilménique hydraté ; cette réaction établit une différence entre l'acide et ilménique et l'acide niobique.

MERCURE.

Le mercure est le seul métal liquide à la température ordinaire. Il est presque aussi blanc et aussi éclatant que l'argent. Soumis à un froid de 40° , il se solidifie et cristallise en octaèdres. Pendant l'expédition du capitaine Parry dans les mers du Nord, on put examiner les propriétés physiques du mercure solide, et l'on reconnut que ce métal prenait place à côté du plomb et de l'étain, quant à sa malléabilité, à sa ductilité et à sa ténacité. Les expériences de M. Thilorier ont confirmé et étendu les résultats observés par le capitaine Parry. En soumettant au froid produit par un mélange d'acide carbonique solide et d'éther plusieurs kilogr. de mercure, M. Thilorier a constaté que ce métal pouvait être laminé, et qu'il était facile d'en faire des médailles dont quelques unes furent même frappées au balancier.

Le mercure solidifié produit, lorsqu'on le met sur la peau, la même sensation qu'un corps chaud, et la désorganise presque immédiatement. Ce métal n'a ni odeur ni saveur sensibles : il est très dilatable ; de 0 à 100° , sa dilatation est à peu près proportionnelle aux quantités de chaleur qu'il absorbe. La densité du mercure à 0° est de 13,596 ; celle du mercure solidifié est de 13,391.

Le mercure peut absorber une certaine quantité d'air et d'eau dont on ne le débarrasse que par une ébullition soutenue. Ce métal bout vers 360° ; la densité de sa vapeur est, d'après M. Dumas, de 6,976.

On profite de la volatilité du mercure pour le distiller et le débarrasser des métaux étrangers qu'il tient souvent en dissolution.

On distille en général le mercure dans des bouteilles en fer forgé qui servent à transporter ce métal, et qui dans ce cas font l'office de cornues ; la bouteille communique avec un récipient au moyen d'un canon de fusil courbé. Dans les laboratoires, cette distillation se fait dans des cornues en verre ordinaire.

M. Millon a reconnu que la présence de certains métaux, comme le plomb, l'étain, retarde beaucoup la distillation du mercure, tandis que d'autres métaux, comme le platine, paraissent l'accélérer. M. Barreswil a démontré que les métaux qui retardent la distillation du mercure sont les métaux oxidables, qui, comme le plomb et l'étain, viennent former à la surface des bains métalliques, une sorte de pellicule d'oxide qui s'oppose à l'ébullition ; une couche d'huile ou de matière résineuse agit de la même manière.

Souvent on purifie le mercure sans le distiller, en l'agitant simplement avec de l'acide azotique étendu qui dissout les métaux et les oxides qu'il peut tenir en dissolution ; il se produit d'abord de l'azotate de mercure qui est décomposé par les métaux étrangers : ces métaux

entrent ensuite en dissolution et le mercure se précipite. Le mercure peut aussi être débarrassé de l'étain avec lequel il est quelquefois mêlé, en le faisant légèrement chauffer avec de l'acide chlorhydrique du commerce.

Le mercure n'émet pas sensiblement de vapeurs quand il est suffisamment refroidi; ses vapeurs sont très sensibles à la température de 20 ou 25°; selon M. Stromeyer, l'influence de la vapeur d'eau facilite beaucoup son évaporation.

On peut constater facilement que la vapeur de mercure n'obéit pas à la loi du mélange des gaz et des vapeurs, en suspendant une feuille d'or dans un flacon qui contient une certaine quantité de mercure. Si l'on opère à une température peu élevée, on reconnaît que la feuille d'or ne blanchit que dans la partie qui est rapprochée du mercure, tandis qu'au-delà d'une certaine limite la feuille d'or n'est plus altérée. Ces observations curieuses sur la limite d'une atmosphère mercurielle à une basse température, sont dues à M. Faraday.

Le mercure exerce une action lente, mais délétère, sur l'économie animale, et produit des tremblements et des salivations, que l'on remarque souvent chez les ouvriers exposés au contact direct du mercure ou aux émanations de vapeurs mercurielles.

Lorsque le mercure est pur, il ne mouille presque aucun corps; cette propriété peut servir à reconnaître sa pureté. Mais lorsqu'il tient en dissolution des métaux étrangers, tels que le cuivre, l'étain, le plomb, il mouille les vases de verre; on dit alors qu'il *fait la queue*; en projetant le mercure impur sur une surface plane, on voit les globules, au lieu d'être sphériques, prendre une forme allongée.

Le mercure amalgamé à 1/4000 de plomb forme dans les tubes une surface plane; on peut s'en servir pour graduer des instruments de verre.

Le mercure, agité avec certaines dissolutions métalliques, comme celles du chlorure de calcium, du chlorhydrate d'ammoniaque, du salpêtre, etc., se divise en une infinité de petits globules qui ont souvent une certaine peine à se réunir.

Le mercure exposé à l'air se ternit peu à peu sans s'oxyder. Lorsqu'on le mélange avec des corps gras, il prend une couleur grise plus ou moins foncée, s'*éteint* et se convertit en un corps noir, que quelques chimistes ont considéré comme du protoxide de mercure, mais qui paraît être du mercure très divisé.

Lorsqu'on chauffe le mercure au contact de l'air à une température de 350°, on détermine son oxydation et il se produit du bi-oxide de mercure. Le mercure ne décompose l'eau à aucune température.

L'acide azotique attaque le mercure à froid, et forme de l'azotate de Protoxide de mercure, lorsque le mercure est en excès; mais à chaud

lorsque l'acide est en excès, il se produit toujours de l'azotate de bioxide de mercure.

L'acide sulfurique étendu est sans action sur le mercure; mais lorsqu'il est concentré, et qu'on fait intervenir l'influence de la chaleur, il se dégage de l'acide sulfureux, et il se forme, suivant la proportion du métal, du sulfate de protoxide ou de deutoxide de mercure.

Le mercure n'est pas sensiblement attaqué par l'acide chlorhydrique gazeux; si l'air intervient, il se forme de l'eau et du chlorure de mercure, ainsi que l'a démontré M. Regnault.

Le mercure s'allie avec un grand nombre de métaux, et produit des *amalgames*.

OXIDES DE MERCURE.

Le mercure se combine avec l'oxigène en deux proportions; on connaît un protoxide qui a pour formule Hg^2O , et un deutoxide qui est représenté par la formule HgO .

PROTOXIDE DE MERCURE. Hg^2O .

Cet oxide est très peu stable; lorsqu'on précipite un sel de protoxide de mercure par de la potasse, on obtient un précipité noir qui, d'après les observations de M. Guibourt, est ordinairement un mélange de mercure et de deutoxide. En regardant ce précipité à la loupe, on reconnaît facilement la présence du mercure métallique.

Le protoxide de mercure peut être isolé en traitant à froid, et à l'abri de la lumière solaire, du protochlorure de mercure préparé par voie humide, par de la potasse concentrée.

On l'obtient encore, d'après M. Duflos, en versant lentement dans une dissolution alcoolique de potasse, de l'azotate de protoxide de mercure.

Le protoxide de mercure est une poudre noire, insoluble dans l'eau, qui se décompose en mercure et en deutoxide, sous l'influence de la lumière ou d'une température de 400°. Il ne s'amalgame pas avec l'or ou l'argent lorsqu'il est pur et qu'il ne contient pas de mercure libre.

DEUTOXIDE DE MERCURE. HgO .

Le deutoxide de mercure peut être préparé par différentes méthodes :

1° On l'obtient parfaitement pur en introduisant du mercure dans un matras dont le col est long et effilé, et en portant ce métal à une température assez élevée pour qu'il soit constamment en ébullition; la longueur du col du ballon s'oppose à l'évaporation du métal: dans cette opération, le mercure absorbe l'oxigène de l'air et se transforme peu à peu en petites écailles cristallines d'un beau rouge foncé, que les anciens chimistes nommaient *précipité per se*.

2° On prépare encore l'oxide de mercure rouge et cristallisé, en soumettant à une calcination ménagée l'azotate de mercure. L'état de ce sel exerce une grande influence sur les propriétés physiques du deutoxide de mercure, comme l'a reconnu M. Gay-Lussac. L'azotate de mercure en poudre donne un oxide pulvérulent jaune-orangé. L'azotate en gros cristaux fournit aussi un oxide d'un jaune orangé, mais cristallin. Pour avoir le deutoxide rouge et cristallin, comme l'exige le commerce, il faut calciner de l'azotate de deutoxide de mercure cristallisé en petits cristaux.

3° On peut former aussi, d'après M. Millon, de l'oxide de mercure rouge par voie humide, en décomposant par des lavages prolongés de l'acétate de bi-oxide de mercure ou de l'azotate de mercure tribasique; ou bien en traitant par des alcalis les oxichlorures de mercure qui ont pour formule : $\text{HgCl}, 4\text{HgO}$ — $\text{HgCl}, 2\text{HgO}$. Ainsi préparé, l'oxide de mercure conserve la forme cristalline des oxichlorures dont il provient.

4° L'oxide de mercure anhydre peut être obtenu par voie humide, en décomposant du bichlorure de mercure par un excès de potasse, de soude ou d'eau de chaux. L'oxide préparé par cette dernière méthode est toujours jaune et amorphe.

Propriétés.

Le deutoxide de mercure peut être jaune ou rouge; on s'est assuré que sous ces deux états, il manifeste quelques propriétés différentes; ainsi l'oxide jaune non calciné est attaqué par le chlore avec beaucoup plus de facilité que l'oxide rouge.

M. Millon a reconnu que l'oxide de mercure jaune se combine à froid avec l'acide oxalique, tandis que l'oxide rouge n'est pas attaqué par cet acide. Une dissolution alcoolique de bichlorure de mercure convertit l'oxide jaune en oxichlorure noir, tandis qu'elle n'agit pas sur l'oxide rouge.

L'oxide de mercure est légèrement soluble dans l'eau; la dissolution verdit le sirop de violette; chauffé à une température peu élevée, cet oxide prend une teinte brune presque noire, mais reprend sa couleur primitive par le refroidissement; vers 400°, il se décompose en oxygène et en mercure.

Cet oxide doit être considéré comme un oxidant assez énergique; il détone quand on le chauffe avec du soufre; il transforme le chlore en acide hypochloreux, et l'acide sulfureux en acide sulfurique.

La lumière le décompose lentement, en dégage de l'oxygène et le ramène à l'état métallique.

L'oxide rouge de mercure sert en médecine; il entre dans la composition de plusieurs pommades employées surtout dans les maladies des yeux.

AZOTURE DE MERCURE. Hg^3Az .

L'azoture de mercure a été découvert par M. Plantamour. On l'obtient en soumettant pendant plusieurs heures à l'influence du gaz ammoniac, l'oxide de mercure préparé par voie humide.

Lorsque cet oxide est saturé d'ammoniaque à la température ordinaire, on le chauffe à 130° dans un bain d'huile, en le soumettant en même temps à l'influence d'un courant rapide d'ammoniaque. On doit continuer le dégagement d'ammoniaque jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'eau.

L'azoture de mercure ainsi préparé n'est pas absolument pur; il retient toujours une certaine quantité d'oxide de mercure; pour le purifier, on le lave avec de l'acide azotique très étendu, qui ne dissout que l'oxide de mercure.

L'azoture de mercure est une poudre d'un brun foncé; lorsqu'on le chauffe, il fulmine avec une grande violence; il détone aussi par le choc du marteau et par le contact de l'acide sulfurique concentré; les acides azotique, chlorhydrique et sulfurique étendus le dissolvent lentement en formant des sels de mercure et des sels ammoniacaux.

OXIDE AMMONIO-MERCURIQUE. $(\text{HgO})^4, \text{AzII}^3, 2\text{HO}$.

L'ammoniaque et l'oxide de mercure peuvent se combiner directement et produire une véritable base double, qui forme avec tous les acides des sels bien définis. L'oxide de mercure ammoniacal a été découvert par MM. Thenard et Fourcroy; ses propriétés et sa composition ont été déterminées récemment par M. Millon.

L'oxide ammonio-mercurique s'obtient en faisant réagir de l'ammoniaque sur de l'oxide de mercure; la réaction est rapide lorsqu'on emploie de l'oxide de mercure sous la modification jaune; elle est au contraire assez lente quand on opère sur de l'oxide de mercure rouge.

Ce nouvel oxide est jaunâtre, il se décompose à la lumière, décrépite quand le frotte dans un mortier, sans jamais faire entendre de détonation violente. Il se déshydrate et devient anhydre lorsqu'on le chauffe à 130° ; il prend alors une teinte brune.

L'oxide ammonio-mercurique est insoluble dans l'eau et dans l'alcool. Une dissolution de potasse ne le décompose qu'à chaud et en dégage de l'ammoniaque.

Cet oxide possède des affinités chimiques assez énergiques; il se combine avec l'acide carbonique, l'acide sulfurique, l'acide oxalique; il chasse l'ammoniaque de ses combinaisons salines. Cette dernière réaction peut être utilisée pour préparer les sels d'oxide ammoniaco-mercurique.

L'oxide ammoniaco-mercurique anhydre résulte de la combinaison de

4 équivalents d'oxide de mercure et de 1 équivalent d'ammoniaque, ou de 3 équivalents d'oxide de mercure, de 1 équivalent d'amidure de mercure et de 1 équivalent d'eau : $(\text{HgO})^3, \text{HgAzH}^2, \text{HO} = (\text{HgO})^4, \text{AzH}^3$.

A l'état hydraté, il est représenté par la formule suivante : $(\text{HgO})^4, \text{AzH}^3, 2\text{HO}$.

Quand on le chauffe à 120° , il se forme un équivalent d'eau aux dépens de l'oxigène de l'oxide et de l'hydrogène de l'ammoniaque, et la base anhydre est alors représentée par la formule : $(\text{HgO})^3, \text{HgAzH}^2$.

Nous donnons ici les formules des principaux composés formés par l'oxide ammonio-mercurique.

Base anhydre. . .	$(\text{HgO})^3, \text{HgAzH}^2$;
Chlorure	$(\text{HgO})^2, \text{HgCl}, \text{HgAzH}^2$;
Autre chlorure. .	$(\text{HgCl})^3, \text{HgAzH}^2$;
Iodure	$(\text{HgO})^2, \text{HgI}, \text{HgAzH}^2$;
Sulfate	$(\text{HgO})^3, \text{HgAzH}^2, \text{SO}^3$;
Carbonate	$(\text{HgO})^3, \text{HgAzH}^2, \text{CO}^2$;
Azotate	$(\text{HgO})^3, \text{HgAzH}^2, \text{AzO}^5$;
Oxalate.	$(\text{HgO})^3, \text{HgAzH}^2, \text{C}^2\text{O}^3$.

CARACTÈRES GÉNÉRAUX DES SELS DE MERCURE.

Les sels de mercure au minimum et au maximum possèdent un certain nombre de caractères communs; ils peuvent être neutres, acides ou basiques. Les sels neutres rougissent la teinture de tournesol.

Tous les sels de mercure sont volatils ou décomposables par une chaleur modérée : les métaux oxidables, tels que le fer, le zinc, le cuivre, l'étain, le plomb, précipitent le mercure de ses dissolutions, et forment en général des amalgames.

Le protochlorure d'étain réduit avec facilité les sels de mercure.

La présence des matières organiques masque souvent les réactions des sels de mercure, mais le cuivre précipite toujours le mercure à l'état métallique. Chauffés avec de la potasse, de la soude ou de la chaux, ces sels sont décomposés, et il s'en sépare du mercure coulant, facile à distinguer de tous les autres métaux.

CARACTÈRES DES SELS DE PROTOXIDE DE MERCURE.

Le meilleur moyen d'obtenir un sel de mercure au minimum est de traiter un excès de mercure par l'acide azotique.

Les sels neutres sont blancs; ils prennent une teinte jaune en devenant basiques.

Quelques sels de protoxide de mercure sont décomposés par l'eau; il se forme un sel acide qui se dissout, et un sel basique qui se précipite.

Ces sels produisent avec les réactifs les précipités suivants :

Potasse. — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif.

Ammoniaque. — Même réaction.

Carbonate de potasse. — Précipité jaune sale, noircissant par l'ébullition.

Carbonate d'ammoniaque. — Précipité gris, devenant noir par un excès de réactif.

Phosphate de soude. — Précipité blanc de phosphate de mercure.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc.

Cyanoferride. — Précipité rouge-brun, devenant blanc avec le temps.

Tannin. — Précipité jaune.

Sulphydrate d'ammoniaque. — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif.

Acide sulfhydrique. — Précipité noir.

Zinc. — Précipité gris, qui est un amalgame de zinc.

Cuivre. — Précipité blanc qui forme sur le cuivre une tache blanche disparaissant par la chaleur.

Acide chlorhydrique et chlorures. — Précipité blanc de protochlorure de mercure, insoluble dans l'eau et dans les acides, transformé en un corps noir par l'ammoniaque et soluble dans le chlore. Lorsqu'on précipite l'azotate de protoxide de mercure par l'acide chlorhydrique en excès, et qu'on porte la liqueur à l'ébullition, l'acide chlorhydrique forme de l'eau régale avec l'acide azotique, et le protochlorure qui s'est d'abord précipité se dissout en se transformant en bichlorure de mercure.

Iodure de potassium. — Précipité jaune-verdâtre, noircissant par un excès de réactif et se dissolvant ensuite.

Chromate de potasse. — Précipité d'un rouge vif.

Les réactifs que l'on emploie ordinairement pour reconnaître les sels de protoxide de mercure, sont l'acide chlorhydrique et les chlorures alcalins.

CARACTÈRES DES SELS DE DEUTOXIDE DE MERCURE.

Les sels de deutoxide de mercure sont incolores ; les sels basiques sont jaunes ; ils se reconnaissent aux caractères suivants :

Potasse. — Précipité jaune d'oxide de mercure anhydre, insoluble dans un excès de réactif.

Ammoniaque. — Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.

Carbonate de potasse. — Précipité rouge, insoluble dans un excès de réactif.

Carbonate d'ammoniaque. — Précipité blanc.

Phosphate de soude. — Précipité blanc.

Acide oxalique. — Précipité blanc.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc, se décomposant à l'air en bleu de Prusse et en cyanure de mercure.

Tannin. — Pas de précipité.

Sulphhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif; ce précipité devient blanc ou jaune sale sous l'influence d'un excès de sel de mercure.

Acide sulfhydrique. — Précipité d'abord d'un blanc sale, puis d'un jaune rougeâtre, et enfin noir si l'acide sulfhydrique est en excès.

Iodure de potassium. — Précipité rouge vif, soluble dans un excès d'iode alcalin et dans un excès de sel mercuriel.

Chromate de potasse. — Précipité jaune-rouge.

Acide chlorhydrique et chlorures. — Pas de précipité.

Pour reconnaître si une dissolution contient à la fois des sels de protoxide et de bi-oxide de mercure, on l'étend d'eau, et on y verse de l'acide chlorhydrique en excès, qui forme, avec le protoxide de mercure, du protochlorure insoluble, qu'on sépare de la dissolution à l'aide d'un filtre. Si la liqueur, une fois filtrée, produit un précipité rouge avec l'iode de potassium et un précipité jaune avec la potasse ou la chaux en excès, on peut être certain que la dissolution contenait un mélange de sels de mercure au minimum et au maximum.

DOSAGE DU MERCURE.

Il est assez difficile de doser exactement le mercure par voie humide; en général on analyse les sels de mercure, d'après la méthode de M. Etting, en chauffant, dans un tube de verre à analyse organique, le composé mercuriel avec un excès de chaux, et en condensant les vapeurs de mercure dans un tube à boules contenant une petite quantité d'eau destinée à faciliter la condensation des vapeurs de mercure.

Pour chasser les vapeurs de mercure qui restent dans l'appareil à la fin de l'opération et les faire rendre dans le tube condensateur, on met à l'extrémité du tube à analyse, un bicarbonate qui, en se décomposant par la chaleur, produit un courant d'acide carbonique; on peut aussi faire communiquer le tube à analyse, comme l'a indiqué M. Millon, avec un appareil à hydrogène sec.

Le poids du tube à boules a été déterminé avant l'analyse; quand l'opération est terminée, on enlève l'eau qui se trouve dans le tube condensateur, on pèse le tube de nouveau et l'on peut apprécier ainsi la quantité de mercure qui se trouvait dans le composé.

Dans quelques analyses, comme dans celles des azotates de mercure, il faut remplacer la chaux par du cuivre métallique, afin de décomposer les vapeurs nitreuses qui agiraient sur le mercure condensé dans le tube à boules.

PROTOCHLORURE DE MERCURE. Hg^2Cl .

Le protochlorure de mercure est appelé souvent en médecine, *calomel*, *calomélas*, *mercure doux*, etc.

Il est blanc, inodore, insipide ; il cristallise en prismes à quatre pans terminés par des sommets à quatre faces ; il est volatil, mais moins que le bichlorure.

Ce corps est insoluble dans l'eau froide et dans l'alcool ; il faut employer 12,000 parties d'eau bouillante pour dissoudre 1 partie de protochlorure de mercure. Il devient phosphorescent par le frottement. Sa densité est de 7,156.

Les alcalis le colorent en noir ; les chlorures alcalins, le sel ammoniac, surtout en présence des matières organiques, peuvent, d'après MM. Mialhe et Selmi, le transformer en mercure et en bichlorure de mercure. Cette propriété est très importante au point de vue des applications thérapeutiques du calomel.

Le protochlorure de mercure est décomposé par la lumière, il devient gris et se change en un mélange de mercure et de bichlorure.

Le chlore le dissout en le transformant en bichlorure de mercure.

D'après M. Wittstein, le calomel est soluble dans le sulfate d'ammoniaque, tandis que l'azotate d'ammoniaque n'en dissout que des traces.

L'acide chlorhydrique concentré le transforme par l'ébullition en mercure et en bichlorure. L'acide azotique le dissout à chaud avec production de vapeurs rutilantes ; il se forme un mélange de bichlorure et d'azotate de bi-oxide de mercure.

Le protochlorure peut se combiner avec l'ammoniaque et donne naissance à un composé qui a pour formule : $(\text{Hg}^2\text{Cl})^2, \text{AzH}^3$. D'après M. Kane, le protochlorure de mercure, traité par l'ammoniaque liquide, produit un précipité gris qui a pour composition : $\text{Hg}^2\text{Cl}, \text{HgAzH}^2$.

Le calomel est usité en médecine comme vermifuge et purgatif ; on l'emploie aussi dans les maladies vénériennes et scrofuleuses.

Préparation.

On prépare d'une manière générale le protochlorure de mercure en ajoutant un équivalent de mercure à un équivalent de bichlorure.

On broie dans ce but du sublimé corrosif avec de l'eau et du mercure, dans un mortier de bois ; lorsque le mercure est éteint, on fait sécher le mélange à l'étuve, on l'introduit dans un ballon à fond plat, et on le porte à une température modérée. Le protochlorure distille et vient se condenser dans la partie froide du ballon où il forme un pain que l'on enlève en cassant le vase.

Le protochlorure de mercure peut être encore préparé en chauffant un

mélange de sel marin et de sulfate de protoxide de mercure : $\text{NaCl} + \text{Hg}^2\text{O}, \text{SO}^3 = \text{NaO}, \text{SO}^3 + \text{Hg}^2\text{Cl}$.

Comme il est difficile d'obtenir du protosulfate de mercure pur, en attaquant du mercure en excès par l'acide sulfurique, on remplace le protosulfate par un mélange de mercure et de sulfate de deutoxide.

Le protochlorure de mercure est presque toujours employé en médecine dans un grand état de division qui le rend plus actif; on lui donne alors le nom de *mercure doux à la vapeur*.

Le procédé que l'on suit depuis longtemps en Angleterre pour diviser le protochlorure de mercure, et qui a été employé pour la première fois en France par M. Soubeiran, consiste à faire arriver des vapeurs de protochlorure de mercure dans un réservoir assez grand pour qu'elles soient condensées avant d'être en contact avec les parois du récipient. M. Soubeiran emploie comme condensateur une fontaine en grès qui communique par un tube latéral très court avec le vase distillatoire.

Comme le protochlorure de mercure contient toujours une certaine quantité de bichlorure de mercure qui est un poison très actif, il est indispensable d'enlever ce dernier corps par des lavages; on lave ordinairement le mercure doux jusqu'à ce que l'eau ne précipite plus par l'acide sulfhydrique.

Le protochlorure de mercure étant insoluble, on peut encore le préparer par précipitation, en traitant un sel de protoxide de mercure par de l'acide chlorhydrique ou par un chlorure soluble.

BICHLORURE DE MERCURE. — SUBLIMÉ CORROSIF. HgCl .

Ce corps est d'un blanc satiné, transparent; sa saveur est âcre et désagréable; il rougit le tournesol; on doit le considérer comme un poison très violent. Il est plus volatil que le protochlorure de mercure. D'après M. Poggiale, 100 parties d'eau à 10° dissolvent 6,57 de bichlorure; à 20°, 7,39 p.; à 50°, 11,34 p.; à 80°, 24,3 p., et à 100°, 53,96 p. Il est plus soluble dans l'alcool que dans l'eau; il se dissout dans 3 p. d'alcool froid. L'éther sulfurique le dissout facilement et l'enlève même à l'eau.

Le bichlorure de mercure cristallise dans l'alcool; sa forme primitive est le prisme droit rhomboïdal; les cristaux obtenus par sublimation sont des octaèdres rectangulaires. Dans les deux cas, ses cristaux sont anhydres. Trituré avec du mercure, il se change en protochlorure. Il est décomposé à la température ordinaire par le zinc, le fer, le cuivre. Il n'est pas décomposé par l'acide sulfurique, ou du moins cet acide n'agit qu'avec beaucoup de lenteur sur lui, même à chaud.

L'acide azotique, et surtout l'acide chlorhydrique, le dissolvent facilement sans lui faire subir d'altération.

D'après M. Hochstetter, une dissolution concentrée de chlorure de calcium maintenue pendant quelque temps en ébullition avec du bi-oxide de mercure, donne naissance à du bichlorure de mercure et à un précipité d'hydrate de chaux. En présence d'une grande quantité d'eau, la chaux, en réagissant sur le sublimé corrosif, précipite au contraire de l'oxide de mercure.

Les bicarbonates forment, dans une dissolution de bichlorure de mercure, un précipité blanc d'oxichlorure de mercure qui devient bientôt d'un rouge foncé.

Les alcalis caustiques employés en quantité insuffisante pour décomposer complètement le bichlorure de mercure, le transforment aussi en oxichlorure de mercure.

Les cristaux de bichlorure de mercure ne noircissent pas au soleil ; mais lorsqu'on expose leur dissolution à l'influence des rayons lumineux, elle devient acide et laisse déposer du protochlorure de mercure.

Les corps combustibles réduisent facilement le bichlorure de mercure sous l'influence de la lumière.

L'ammoniaque forme dans la dissolution de bichlorure de mercure un précipité blanc, dont nous donnerons plus loin la composition.

Le bichlorure de mercure est complètement précipité de ses dissolutions par l'albumine ; aussi M. Orfila a-t-il proposé ce dernier corps comme antidote du sublimé corrosif.

Le bichlorure de mercure n'est pas précipité par le bichromate de potasse. Ces deux sels se combinent directement, et leur dissolution bouillante laisse déposer, en se refroidissant, des prismes droits rhomboïdaux de couleur rouge, qui ont pour formule : $\text{KO}, (\text{CrO}_3)_2, \text{HgCl}$. (M. Millon.)

Le bichlorure de mercure, traité par une dissolution alcoolique d'iode, donne par l'évaporation des cristaux rouges de bi-iodure de mercure.

Préparation.

Le bichlorure de mercure peut être préparé en soumettant à la distillation un mélange de sulfate de bi-oxide de mercure et de sel marin ; comme le sulfate de mercure que l'on emploie contient toujours une certaine quantité de sel de protoxide, qui, en présence du sel marin, formerait une quantité équivalente de protochlorure de mercure, on ajoute au mélange un peu de peroxide de manganèse, qui, par son oxigène, transforme le sulfate de protoxide en sulfate de bi-oxide.

On opère en général sur un mélange de 5 p. de sulfate de mercure, 5 p. de chlorure de sodium sec, et 1 p. de peroxide de manganèse. On l'introduit dans des matras de verre à fond plat, qui sont chauffés par un bain de sable et enterrés jusqu'au col. Le bain de sable est placé sous une hotte dont le tirage est énergique. On chauffe d'abord doucement, afin de chasser l'humidité ; quand le mélange est desséché, on en-

lève du sable pour laisser les matras couverts seulement à moitié, et l'on augmente le feu qui doit être conduit toujours avec précaution.

La sublimation dure de huit à dix heures. Quand elle est terminée, on donne un coup de feu pour fondre le sublimé et donner de la cohérence à la masse. On laisse refroidir lentement les matras, et on les casse ensuite pour retirer le bichlorure qui s'est condensé dans leur partie froide.

Usages.

Le sublimé corrosif est employé dans les maladies syphilitiques; c'est un médicament dangereux, que l'on ne doit appliquer qu'avec une grande prudence. Il sert à conserver les pièces anatomiques et à préserver les bois de la piqûre des insectes.

OXICHLORURES DE MERCURE.

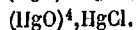
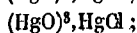
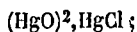
Le bichlorure de mercure se combine avec l'oxide de mercure en plusieurs proportions.

On connaît depuis longtemps un oxichlorure de mercure représenté par la formule $\text{HgCl}_2, 3\text{HgO}$; ce composé a été examiné avec soin par M. Soubeiran; il se prépare : 1° en décomposant le bichlorure de mercure par les alcalis ou les carbonates alcalins sans en employer un excès; 2° en faisant bouillir du bichlorure de mercure avec du deutoxide de mercure; 3° en traitant un excès de deutoxide de mercure par le chlore.

Dans ces derniers temps, M. Millon a ajouté plusieurs faits intéressants à l'histoire des oxichlorures de mercure.

Il a reconnu que lorsqu'on fait réagir dans des proportions différentes des carbonates ou des bicarbonates sur du bichlorure de mercure, on peut obtenir les composés suivants :

- 1° De l'oxide jaune de mercure;
- 2° De l'oxide rouge;
- 3° Des oxichlorures ayant pour formules :



Ces oxichlorures affectent eux-mêmes des états isomériques différents.

L'oxichlorure bibasique, $(\text{HgO})^2, \text{HgCl}$, peut être amorphe ou cristallisé, d'un rouge vif ou d'un rouge briqueté, ou bien pourpre, violet ou noir; lorsqu'il est noir, on en retire l'oxide de mercure sous la modification rouge; sous les autres états, il donne de l'oxide jaune.

L'oxichlorure tribasique, $(\text{HgO})^3, \text{HgCl}$, peut être également amorphe ou cristallisé; il ressemble souvent à l'or mussif; sa couleur varie du jaune brun au brun très foncé; par sa décomposition, il produit toujours de l'oxide jaune amorphe.

L'oxichlorure quadribasique, $(\text{HgO})^4, \text{HgCl}$, peut être brun, amorphe, ou bien cristallin et jaune comme l'or mussif; sous ces deux états, il donne en se décomposant de l'oxide jaune. On l'obtient aussi en lames rhomboïdales brunes; sous cet état il produit par sa décomposition de l'oxide rouge de mercure.

PRÉCIPITÉS FORMÉS DANS LA DISSOLUTION DE BICHLORURE
DE MERCURE PAR L'AMMONIAQUE.

Lorsqu'on verse du bichlorure de mercure dans un excès d'ammoniaque, il se forme un composé insoluble, connu depuis longtemps en médecine sous le nom de *précipité blanc*. La composition de ce corps a été très nettement établie par M. R. Kane; sa formule est : $\text{HgCl}, \text{HgAzH}^2$.

On le considère généralement comme une combinaison de chlorure de mercure HgCl et d'amidure de mercure HgAzH^2 , et on lui donne le nom de chloramidure de mercure. Pour expliquer le mode de production de ce composé, en admettant que dans la réaction de l'ammoniaque sur le chlorure de mercure, il s'est formé un équivalent d'acide chlorhydrique aux dépens de l'hydrogène de l'ammoniaque : $2\text{HgCl} + \text{AzH}^3 = \text{HCl} + \text{HgCl}, \text{HgAzH}^2$.

Le chloramidure de mercure est amorphe, à peine soluble dans l'eau froide; il est décomposé par l'eau bouillante qui lui donne une teinte jaune. Exposé à une température voisine de 360° , il se décompose, comme l'a démontré M. Mitscherlich, en produisant de l'ammoniaque, du protochlorure de mercure ammoniacal, $(\text{Hg}^2\text{Cl})^2, \text{AzH}^3$, qui se sublime, et un résidu qui contient les éléments du protochlorure et de l'azoture de mercure : $\text{Hg}^2\text{Cl}, \text{Hg}^3\text{Az}$. A une température plus élevée, il se dégage de l'azote, et il se forme du protochlorure de mercure.

Le composé $\text{Hg}^2\text{Cl}, \text{Hg}^3\text{Az}$ est insoluble dans l'eau et inaltérable par les alcalis bouillants.

Le chloramidure de mercure est soluble dans les acides inorganiques et dans les azotate, sulfate et acétate d'ammoniaque, lorsque ces sels sont mêlés avec de l'ammoniaque libre. Aussi n'obtient-on pas de précipité en traitant, par un excès d'ammoniaque, une dissolution de bichlorure de mercure préalablement mêlée avec une certaine quantité d'acides azotique, sulfurique ou acétique.

La potasse versée, soit à froid, soit à chaud, sur le précipité blanc, en dégage de l'ammoniaque, et le convertit en une poudre jaune.

Il peut se produire, dans la réaction de l'ammoniaque sur le bichlorure de mercure employé en excès, une série de corps qui ont été examinés par M. Millon.

Lorsqu'on précipite du bichlorure de mercure par une petite quantité

d'ammoniaque et que le précipité est lavé à l'eau bouillante, on obtient un corps jaune représenté par la formule : $(\text{HgO})^2, \text{HgCl}, \text{HgAzH}^2$.

Ce corps n'est autre chose que le chlorure de la base ammonio-mercure.

Lorsque le bichlorure de mercure est maintenu en très grand excès, il se forme un composé représenté par la formule $(\text{HgCl})^3, \text{HgAzH}^2$, qui correspond à la base ammonio-mercure $(\text{HgO})^3, \text{HgAzH}^2$, dans laquelle les trois équivalents d'oxygène ont été remplacés par du chlore.

L'amidure de mercure, HgAzH^2 , s'unit, non seulement aux chlorures et au bi-oxyde de mercure, mais encore à plusieurs sels mercuriels.

C'est ainsi qu'en traitant le sulfate de mercure par un excès d'ammoniaque, l'oxyde HgO est réduit, forme de l'eau avec un des trois équivalents d'hydrogène de l'ammoniaque, tandis que le mercure s'unit à l'amidogène AzH^2 pour former de l'amidure de mercure HgAzH^2 qui se combine avec une partie du sulfate de bi-oxyde de mercure non décomposé.

BROMURES DE MERCURE.

Le *protobromure de mercure*, Hg^2Br , présente la plus grande analogie avec le protochlorure de mercure. Il est blanc, insoluble dans l'eau, volatil au-dessous du rouge sombre; il forme avec l'ammoniaque caustique une poudre noire, $\text{Hg}^2\text{Br}, \text{HgAzH}^2$, correspondant à celle que produit, dans les mêmes circonstances, le protochlorure de mercure. Le protobromure de mercure anhydre absorbe 2 équivalents de gaz ammoniac qu'il perd par la chaleur.

On prépare le protobromure de mercure en précipitant un sel de protoxyde de mercure par un bromure alcalin.

Le *bibromure de mercure*, HgBr , se produit en dissolvant le protobromure dans un mélange d'eau et de brome. Il forme des aiguilles blanches, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, et qui sont volatiles.

M. Berthemot a reconnu que le bibromure se distinguait facilement du bichlorure de mercure, en ce que sa dissolution n'est pas précipitée par le chromate neutre de potasse.

L'*oxibromure de mercure*, $\text{HgBr}, 3\text{HgO}$, ressemble à l'oxichlorure correspondant, et se prépare par un procédé analogue.

Le bibromure de mercure s'unit à un grand nombre de sels, et particulièrement aux bromures alcalins et terreux.

IODURES DE MERCURE.

Il existe trois iodures de mercure : le proto-iodure de mercure, qui a pour formule Hg^2I ; le deuto-iodure, qui est représenté par HgI ; et un iodure de mercure intermédiaire, qui a pour formule $\text{Hg}^2\text{I}, 2\text{HgI}$.

PROTO-IODURE DE MERCURE. Hg^2I .

Ce corps s'obtient en précipitant un excès d'azotate de protoxide de mercure par de l'iodure de potassium, ou en triturant de l'iode humecté d'alcool avec un excès de mercure.

Il est vert; quand on le chauffe rapidement, il entre en fusion, et se sublime sans éprouver d'altération: chauffé lentement, il se transforme en mercure et en bi-iodure; il éprouve la même décomposition sous l'influence de l'acide chlorhydrique des iodures alcalins et alcalino-terreux. Il est légèrement soluble dans les iodures alcalins.

DEUTO-IODURE DE MERCURE. HgI .

Ce corps se dépose sous la forme d'une poudre de couleur écarlate lorsqu'on précipite un sel de deutoxide de mercure par de l'iodure de potassium; on l'obtient encore en triturant des équivalents égaux d'iode et de mercure, avec une petite quantité d'alcool.

On peut, d'après M. Mitscherlich, obtenir le deuto-iodure de mercure cristallisé en beaux cristaux rouges, dont la forme primitive est l'octaèdre à base carrée, en saturant d'iodure de mercure une dissolution d'iodure de potassium, et laissant refroidir la liqueur lentement. Une dissolution de sel marin dissout aussi à chaud l'iodure de mercure, et le laisse cristalliser par le refroidissement.

Le deuto-iodure de mercure entre facilement en fusion, et se volatilise en donnant naissance à de beaux cristaux jaunes, dont la forme primitive est le prisme droit rhomboïdal. L'iodure sublimé change peu à peu de couleur, redevient rouge en reprenant la forme de l'iodure de mercure cristallisé par voie humide; on voit que le deuto-iodure de mercure est un corps dimorphe.

L'iodure de mercure jaune redevient immédiatement rouge quand on le frotte contre un corps dur.

Il est un peu soluble dans l'eau; il se dissout dans 150 p. d'eau froide. L'alcool et les acides le dissolvent aussi à l'aide de la chaleur, et le laissent cristalliser par le refroidissement.

La dissolution alcoolique d'iodure de mercure est incolore; lorsqu'elle cristallise lentement, l'iodure qui se dépose est rouge; si la cristallisation est rapide, l'iodure se précipite sous la modification jaune, comme l'a démontré M. Selmi.

L'acide sulfhydrique décompose le deuto-iodure de mercure et forme un composé blanc qui a pour formule: $\text{HgI}, 2\text{HgS}$.

Le deuto-iodure de mercure se combine avec les autres iodures, et forme un grand nombre d'iodures doubles qui ont été examinés par M. P. Boullay. Il peut se combiner aussi avec les chlorures.

IODURE DE MERCURE INTERMÉDIAIRE. $\text{Hg}^2\text{I}, 2\text{HgI}$.

Ce corps a été découvert par M. P. Boullay; il est jaune; on l'obtient en précipitant de l'azotate de protoxide de mercure par de l'iodure de potassium ioduré. Il contient souvent une certaine quantité de bi-iodure de mercure, dont on le débarrasse par des lavages à l'alcool.

D'après M. Boutigny, quand on suspend des cristaux de protochlorure de mercure dans un flacon au fond duquel on a mis de l'iode, ces cristaux augmentent beaucoup de poids en absorbant de la vapeur d'iode, et deviennent rouges sans changer de forme; il se produit du perchlorure et du periodure de mercure: $\text{Hg}^2\text{Cl} + \text{I} = \text{HgCl}, \text{HgI}$.

Ce composé est fusible et assez fixe pour qu'on puisse le couler en cylindres, comme la pierre infernale.

CYANURE DE MERCURE. HgCy .

Le cyanure de mercure est blanc, très pesant, inodore; il cristallise en prismes à base carrée, qui sont tantôt opaques, tantôt transparents, et qui ne contiennent pas d'eau de cristallisation; il est décomposé par une douce chaleur, et donne naissance à du cyanogène et à du mercure: il est peu soluble dans l'alcool, mais se dissout facilement dans l'eau, surtout dans l'eau bouillante; sa solution est neutre.

Il a la saveur des sels de mercure, et doit être considéré comme un poison très violent.

Le mercure a une telle affinité pour le cyanogène, que l'oxide de mercure décompose tous les cyanures, même celui de potassium; dans cette dernière réaction il se forme du cyanure de mercure et de la potasse.

La potasse bouillante présente la propriété curieuse de dissoudre le cyanure de mercure, sans le décomposer.

Les acides qui décomposent le cyanure de mercure sont les acides chlorhydrique, iodhydrique et sulfhydrique; l'acide azotique le dissout sans l'altérer; l'acide sulfurique le transforme en une masse blanche et transparente, semblable à la colle d'amidon.

Une dissolution bouillante de cyanure de mercure peut dissoudre de l'oxide de mercure et former des combinaisons cristallisables de cyanure et d'oxide, qui ont pour formules: $\text{HgCy}, \text{HgO} — \text{HgCy}, 3\text{HgO}$.

Préparation.

Si l'on met de l'acide cyanhydrique en contact avec de l'oxide de mercure, les deux corps se combinent avec dégagement de chaleur, et forment de l'eau et du cyanure de mercure.

On prépare ordinairement le cyanure de mercure en faisant bouillir 2 parties de bleu de Prusse réduit en poudre fine, avec 1 partie d'oxide rouge de mercure, et 8 parties d'eau ; on filtre la liqueur et on l'évapore jusqu'à ce qu'elle cristallise : dans ce cas, le fer s'oxide aux dépens de l'oxigène de l'oxide de mercure et cède son cyanogène au mercure. Comme la liqueur filtrée contient souvent du fer qui pourrait être entraîné avec le cyanure de mercure, on la fait digérer avec de l'oxide de mercure qui précipite l'oxide de fer. On filtre de nouveau la liqueur ; et pour la saturer complètement d'acide cyanhydrique, on y fait passer de l'hydrogène sulfuré jusqu'à ce qu'elle commence à sentir fortement l'acide cyanhydrique ; on la concentre ensuite jusqu'à ce qu'elle cristallise.

On prépare encore, d'après M. Winkler, le cyanure de mercure en chauffant un mélange de 15 parties de cyanoferrure de potassium, 13 parties d'acide sulfurique concentré, et 100 parties d'eau. Le mélange est distillé jusqu'à siccité ; les produits volatils sont reçus dans un récipient qui contient 90 parties d'eau ; on met à part une petite quantité d'acide cyanhydrique distillé, on sature le reste par 16 parties d'oxide de mercure, et l'on verse ensuite l'acide qui a été mis en réserve, pour détruire l'oxicyanure formé.

Le cyanure de mercure peut encore être obtenu en faisant bouillir 2 parties de cyanoferrure de potassium avec 15 parties d'eau et 3 parties de sulfate de deutoxide de mercure ; il se forme du sulfate de potasse, du cyanure de fer, et du cyanure de mercure qui cristallise par le refroidissement de la liqueur.

SULFURES DE MERCURE.

Le soufre forme avec le mercure des composés qui correspondent aux oxides, et qui ont pour formule : Hg^2S et HgS .

PROTOSULFURE. Hg^2S .

Le protosulfure de mercure, semblable au protoxide de mercure, est très peu stable ; il se décompose avec une grande facilité, en mercure et en bisulfure ; lorsqu'on l'examine à la loupe, on y reconnaît souvent des globules de mercure.

Ce corps est noir, insoluble dans l'eau, soluble dans les sulfures alcalins, et joue le rôle d'une sulfo-base ; il se décompose par la chaleur en mercure et en bisulfure. On le prépare en versant goutte à goutte de l'azotate de protoxide de mercure dans une dissolution de sulfure de potassium, ou bien en arrosant du protochlorure de mercure avec une dissolution de sulfure alcalin. Il peut être encore obtenu facilement en précipitant l'acétate de protoxide de mercure par l'acide sulphydrique ; on

doit le laver à l'eau froide et le dessécher dans le vide, sans employer la chaleur.

DEUTOSULFURE DE MERCURE. HgS.

Ce sulfure est appelé ordinairement *cinabre* quand il est en masses cristallines, et *vermillon* quand il est divisé.

Le deutosulfure de mercure existe sous deux états isomériques différents; il peut être rouge ou noir; dans les deux cas, il présente exactement la même composition.

Le cinabre est d'un rouge violacé quand il est en masses, et d'un rouge clair très vif quand il est réduit en poudre impalpable.

Il est insoluble dans l'eau; il se volatilise sans entrer en fusion à une température peu élevée; ses vapeurs, en se condensant, forment des prismes hexaèdres.

Lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, il se grille très facilement, s'enflamme, forme de l'acide sulfureux et dégage des vapeurs de mercure. Il est réduit par l'hydrogène et le charbon; il est décomposé et cède son soufre à un grand nombre de métaux, tels que le fer, le cuivre, l'antimoine, l'étain, le zinc, etc. Aussi l'emploie-t-on souvent dans les laboratoires comme agent de sulfuration.

Les acides l'attaquent difficilement; son meilleur dissolvant est l'eau régale.

Il est réduit par les alcalis et les carbonates alcalins, et dégage des vapeurs de mercure.

Plusieurs oxides le décomposent sous l'influence de la chaleur, brûlent son soufre et régénèrent du mercure. Le deutocide de mercure le décompose avec une grande facilité.

Préparation.

Le sulfure de mercure noir s'obtient en faisant arriver un courant d'acide sulfhydrique en excès dans un sel de mercure au maximum.

Pour préparer le *cinabre*, on suit le procédé suivant:

On commence par produire un corps noir qui porte le nom d'*éthiops minéral*, en chauffant à une température modérée 150 parties de soufre avec 950 parties de mercure; il est important de chauffer avec précaution, sinon le soufre et le mercure se combineraient vivement avec une sorte d'explosion.

Il suffit de soumettre ensuite l'*éthiops minéral* à la distillation pour le transformer en cinabre.

La distillation de l'*éthiops* se fait ordinairement dans des vases formés de deux parties: la pièce inférieure est en terre; la pièce supérieure, qui fait l'office de récipient, est en fonte; elle est lutée sur la première et reçoit le cinabre.

On chauffe d'abord les vases sublimateurs ; lorsqu'ils sont rouges, on y introduit peu à peu l'éthiops qui, dans cette distillation, perd son excès de soufre, et donne naissance à du cinabre qui vient se condenser sous la forme de pains dans la partie supérieure du vase distillatoire.

Le cinabre sublimé, broyé avec de l'eau, et réduit en poudre très fine, donne le *vermillon*.

Le vermillon qui vient de la Chine est remarquable par sa belle teinte ; ce corps ne paraît pas avoir été produit par la pulvérisation du cinabre, mais bien par voie humide, en faisant agir le soufre sur le mercure en présence d'une dissolution alcaline.

Pour préparer le vermillon par voie humide, M. Brunner conseille de prendre 300 parties de mercure et 114 de soufre, de les triturer d'abord à froid pendant deux ou trois heures, et d'ajouter ensuite à la masse 75 parties de potasse et 400 parties d'eau. Le mélange doit être maintenu à une température de 50° environ. Au bout de quelques heures, le précipité qui était noir prend une belle couleur rouge.

La théorie de cette opération n'est pas encore bien connue ; on suppose qu'il se forme d'abord un sulfosel formé par la combinaison du sulfure de mercure avec le sulfure de potassium, qui se décompose ensuite au contact de l'air, en hyposulfite alcalin et en sulfure de mercure très divisé.

On peut aussi admettre que le soufre forme avec la potasse un hyposulfite et un polysulfure qui, sous l'influence de la chaleur, cède au mercure une partie de son soufre pour produire directement le vermillon.

On obtient encore un vermillon de belle qualité, en chauffant ensemble 300 parties de mercure et 114 parties de soufre ; il se forme ainsi du sulfure de mercure que l'on pulvérise, et que l'on fait chauffer dans une étuve à 50 ou 60° pendant plusieurs jours, avec 75 parties de potasse dissoute dans 450 parties d'eau.

D'après M. Wehrle, on prépare un vermillon de belle qualité par le procédé suivant :

On sublime le cinabre ordinaire préalablement mélangé avec la centième partie de son poids de sulfure d'antimoine ; on le réduit en une poudre fine qu'on fait bouillir à plusieurs reprises avec une dissolution de foie de soufre. On lave le précipité avec de l'eau ordinaire, on le met en digestion avec de l'acide chlorhydrique, et on le lave une dernière fois avec de l'eau.

Lorsque le vermillon obtenu par la voie humide a été chauffé pendant trop longtemps avec de la potasse et du soufre, il perd sa belle couleur rouge et devient brun. Il suffit de le faire bouillir dans l'eau, pour le convertir de nouveau en un très beau vermillon.

Le vermillon est souvent mêlé par fraude à du minium, du colcothar, de la brique pilée ou du sulfure d'arsenic. On constate la pré-

sence des trois premiers corps en chauffant le mélange au rouge ; le sulfure de mercure seul se volatilise. Quant au sulfure d'arsenic, on le reconnaît à l'odeur alliécée qu'il répand, lorsqu'on le chauffe sur des charbons.

A Idria, on fabrique en grand le sulfure de mercure, en mêlant 85 parties de mercure avec 15 parties de soufre. On tourne le mélange dans de petits tonneaux en bois, pendant trois heures et demie ; on obtient ainsi une masse noire que l'on sublime dans des vases en fonte. Le cinabre se condense dans des chapiteaux en terre cuite.

Le sulfure de mercure existe à l'état natif ; c'est lui qui fournit le mercure.

Ce minéral ne se trouve qu'en petite quantité dans les terrains primitifs. Il se rencontre presque toujours dans les terrains secondaires, dans les schistes bitumineux, dans le calcaire compacte et dans les terrains argileux ; il est fréquemment accompagné de sulfures de fer et de cuivre.

Le sulfure de mercure naturel est tantôt d'un brun très foncé presque noir, tantôt d'un beau rouge. Il cristallise ordinairement en prismes hexaèdres. On le trouve aussi en masses amorphes.

Il peut être transparent, translucide ou opaque. Il est tendre et cassant ; sa densité est de 8,098.

A Idria, le cinabre est souvent mêlé de mercure natif. La teneur moyenne des minerais est de 86 p. 100 de mercure.

AZOTATES DE PROTOXIDE DE MERCURE.

L'acide azotique et le protoxide de mercure peuvent se combiner en plusieurs proportions ; dans ces derniers temps M. Lefort a signalé cinq combinaisons différentes de l'acide azotique avec le protoxide de mercure.

AZOTATE NEUTRE. $\text{Hg}^2\text{O}, \text{AzO}^5, 2\text{HO}$.

Ce sel s'obtient en dissolvant un excès de mercure dans de l'acide azotique froid ; il se dépose par le refroidissement en beaux cristaux incolores. Il est décomposé par l'eau froide en sous-azotate qui se précipite, et en azotate acide qui reste en dissolution. L'azotate neutre de protoxide de mercure contient 2 équivalents d'eau de cristallisation, d'après M. Mitscherlich jeune.

SOUS-AZOTATE DE PROTOXIDE DE MERCURE. $(\text{Hg}^2\text{O})^3, (\text{AzO}^5)^2, 3\text{HO}$.

Ce sel se produit dans les mêmes circonstances que l'azotate neutre, lorsque le mercure est en grand excès ; il se dépose de ses dissolutions en gros cristaux incolores.

En traitant les sels précédents par de l'eau tiède, on obtient un azotate de mercure bibasique, qui a pour formule : $(\text{Hg}^2\text{O})^2, \text{AzO}^5$.

MERCURE SOLUBLE DE HANNEMANN.

Lorsqu'on traite par l'ammoniaque l'azotate de protoxide de mercure, on forme un précipité qui porte en pharmacie le nom de mercure soluble de Hannemann. Ce corps a été examiné par plusieurs chimistes, et principalement par M. Soubeiran.

Il résulte des observations de ce dernier chimiste, que lorsqu'on verse goutte à goutte de l'ammoniaque dans du proto-azotate de mercure, il se produit d'abord un précipité gris-noir de sous-azotate de protoxide de mercure; lorsque la liqueur renferme une quantité suffisante d'azotate d'ammoniaque, le précipité blanchit, et il se forme un sel qui résulte de la combinaison de l'azotate d'ammoniaque avec le sous-azotate de mercure.

La composition du mercure soluble de Hannemann ne paraît pas constante; cependant quelques chimistes considèrent ce corps comme une combinaison définie, qui aurait pour formule : $(\text{Hg}^2\text{O})^2, \text{AzO}^5, \text{AzH}^3$.

AZOTATES DE DEUTOXIDE DE MERCURE.

L'acide azotique peut se combiner avec le deutoxide de mercure en plusieurs proportions, et former une série de sels qui a été examinée dans ces derniers temps par MM. Kane, G. Mitscherlich et Millon.

Lorsqu'on dissout du bi-oxide de mercure dans de l'acide azotique en excès, on obtient une liqueur sirupeuse qui tient en dissolution un sel ayant pour composition : $\text{HgO}, \text{AzO}^5, 2\text{HO}$. (M. Millon.)

On prépare le même sel en faisant réagir l'acide azotique en excès sur le mercure.

En conservant pendant longtemps la liqueur sirupeuse précédente, elle laisse déposer des cristaux volumineux qui ont pour formule $(\text{HgO}, \text{AzO}^5)^2, \text{HO}$.

Quand on sature de l'acide azotique par un excès d'oxide de mercure, ou qu'on traite l'azotate sirupeux par de l'oxide de mercure récemment précipité, on forme un sel qui a pour composition : $(\text{HgO})^2, \text{AzO}^5, \text{HO}$.

Enfin, les trois azotates précédents sont décomposés par l'eau, donnent d'abord un azotate basique, qui a pour formule : $(\text{HgO})^3, \text{AzO}^5, \text{HO}$; par des lavages prolongés, à l'eau bouillante, ce sel se transforme en oxide rouge de mercure.

En traitant une dissolution d'azotate de mercure par de l'ammoniaque, on obtient un sel blanc et insoluble qui a été analysé par M. Soubeiran; ce sel doit être considéré comme de l'azotate ammonio-mercure : $(\text{HgO})^4, \text{AzH}^3, \text{HO}, \text{AzO}^5$. D'après M. Kane, ce précipité serait formé d'amidure de mercure et d'azotate tribasique de mercure, et aurait pour

formule : $\text{HgAzH}_2, (\text{HgO})^3, \text{AzO}^5$; cette formule diffère de la précédente par un équivalent d'eau.

Les azotates de bi-oxyde de mercure, mis en contact avec le mercure, dissolvent peu à peu ce métal, même à froid, et passent à l'état de sels de protoxyde : $\text{HgO}, \text{AzO}^5 + \text{Hg} = \text{Hg}_2\text{O}, \text{AzO}^5$.

SULFATES DE MERCURE.

L'acide sulfurique concentré attaque le mercure sous l'influence de la chaleur, dégage de l'acide sulfureux, et forme, suivant la proportion de métal, un sel de protoxyde ou un sel de deutoxyde.

SULFATE DE PROTOXYDE DE MERCURE. $\text{Hg}_2\text{O}, \text{SO}^3$.

On prépare ce sel en chauffant le mercure en excès avec l'acide sulfurique ; l'acide doit être porté à une température peu élevée pour éviter la production du sulfate de bi-oxyde de mercure.

Ce sel exige pour se dissoudre 500 p. d'eau froide et 300 p. d'eau bouillante. Il cristallise en prismes blancs volumineux ; il est décomposé, sous l'influence d'une petite quantité d'alcali, en un sous-sel gris qui est insoluble.

SULFATE DE DEUTOXIDE DE MERCURE. HgO, SO^3 .

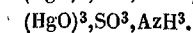
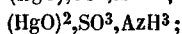
Ce sel se prépare en faisant bouillir 5 p. d'acide sulfurique avec 4 p. de mercure.

Il cristallise en aiguilles blanches qui attirent l'humidité ; il est décomposé par l'eau froide, et donne naissance à un sel jaune tribasique qui a pour formule : $(\text{HgO})^3, \text{SO}^3$, et que l'on nomme *turbith minéral*.

Une dissolution d'acide sulfhydrique versée dans un excès de sulfate de mercure, y produit un précipité blanc, floconneux, formé de sulfate et de sulfure de mercure : $(\text{HgO})^2, \text{SO}^3, \text{HgS}$. Un excès d'hydrogène sulfuré donne naissance à du sulfure noir de mercure : (HgS) .

Le sulfate neutre de bi-oxyde de mercure, HgO, SO^3 , traité par un excès d'ammoniaque caustique, produit une poudre blanche, légère (*turbith ammoniacal*), qui est formée d'un équivalent d'amidure de mercure et d'un équivalent de sulfate tribasique de mercure $\text{HgAzH}_2, (\text{HgO})^3, \text{SO}^3$: ce corps est le sulfate de la base ammonio-mercurique. Les alcalis caustiques ne le décomposent pas, mais le monosulfure de potassium l'attaque facilement.

M. Millon a constaté qu'il peut se former par l'action de l'ammoniaque sur le sulfate de mercure, indépendamment du turbith ammoniacal, trois sels cristallisables qui ont pour formules :



Ces trois sels sont décomposés par l'eau.

CHROMATES ET CARBONATES DE MERCURE.

L'acide chromique forme avec le deutocide de mercure deux sels basiques insolubles, qui ont pour formules : $(\text{HgO})^3, \text{CrO}^3$ et $(\text{HgO})^4, \text{CrO}^3$.

Le chromate tribasique est amorphe, insoluble, d'un rouge brun foncé. On l'obtient en versant l'azotate de mercure dans une solution de bichromate de potasse.

Le chromate quadribasique se forme par une ébullition prolongée de l'oxide rouge de mercure avec le bichromate de potasse.

Les sels de deutocide de mercure, précipités par le carbonate neutre de potasse, donnent un sel quadribasique, $(\text{HgO})^4, \text{CO}^2$. Les bicarbonates alcalins produisent un sel tribasique, $(\text{HgO})^3, \text{CO}^2$. Ces carbonates correspondent donc par leur composition aux deux chromates.

FULMINATE DE MERCURE. POUDRE D'HOWARD. $(\text{HgO})^2, 2\text{CyO}$.

Ce sel est le produit principal de l'action de l'alcool sur l'azotate acide de mercure. Il se forme également lorsqu'on décompose une dissolution de fulminate d'argent par le mercure.

Pour préparer le fulminate de mercure, on fait dissoudre 1 p. de mercure dans 12 p. d'acide azotique à 38 ou 40° de Baumé, et on ajoute peu à peu à la dissolution 11 p. d'alcool à 85 ou 88° centésimaux. On entretient le mélange à l'ébullition, dont on modère la trop grande vivacité, en ajoutant de temps en temps une petite quantité d'alcool mis en réserve. Quand la dissolution commence à se troubler et à dégager d'abondantes vapeurs blanches, on cesse de chauffer, et on abandonne la liqueur à elle-même. Il se dépose par le refroidissement de petits cristaux d'un blanc jaunâtre qui sont ordinairement employés dans cet état pour faire des amorces fulminantes, mais qu'on peut obtenir en belles aiguilles incolores, en les dissolvant dans l'eau bouillante, et abandonnant de nouveau leur dissolution à elle-même. Un kilog. de mercure produit en fabrique 1000 à 1200 gr. de fulminate (1).

Pendant la réaction de l'azotate acide de mercure sur l'alcool, il se forme de l'acide carbonique, du bi-oxide d'azote et de l'acide hypo-azotique, des éthers acétique, formique, azoteux, et peut-être de l'éther azotique, de l'aldéhyde, des acides formique, acétique, oxalique.

Les produits volatils qui contiennent une grande quantité d'alcool échappé à la réaction, sont condensés avec soin. On peut les décomposer par de l'hydrate de chaux qui régénère de l'alcool, et les faire ren-

(1) A Montreuil, dans la capsulerie du gouvernement, chaque opération se fait avec 300 gr. de mercure, 3180 gr. d'acide azotique à 40°, et à peu près 2 litres et demi d'alcool à 90° centésimaux.

trer directement dans la fabrication du fulminate de mercure, ou s'en servir au lieu d'alcool, pour décomposer la dissolution acide d'azotate de mercure.

Le fulminate de mercure est inodore, d'une saveur styptique et métallique, sans action sur les réactifs colorés. Frotté légèrement contre un corps dur, il détone avec violence; aussi ne doit-on le toucher qu'avec des cartes ou des baguettes de bois. Humecté avec 5 parties d'eau, il détone encore par le choc du fer contre le fer, mais la partie frappée brûle seule et sans flamme.

Le fulminate de mercure est une des poudres les plus brisantes que l'on connaisse. Aucune arme ne pourrait résister à son action; elles seraient toutes brisées, ou mises hors de service, au bout de peu de temps.

MM. Gay-Lussac, Aubert et Pélissier, qui ont examiné avec le plus grand soin les propriétés des fulminates d'argent et de mercure, ont reconnu que si l'on place l'une contre l'autre sur du papier, ou même l'une sur l'autre, une trainée de fulminate de mercure et une trainée de poudre à tirer, et qu'on mette le feu au fulminate, la poudre à tirer sera dispersée, et on la retrouvera presque en entier. Si l'on met au contraire le feu à la poudre à tirer, dès que l'inflammation sera parvenue au fulminate, ce corps dispersera instantanément le reste de la poudre, avant que l'inflammation ait pu l'atteindre. Ces observations démontrent que la combustion du fulminate de mercure est plus rapide que celle de la poudre. Un mélange intime de fulminate et de pulverin brûle, au contraire, en totalité.

Le fulminate de mercure est employé en grande quantité pour la fabrication des amorces ou capsules fulminantes.

Pour faire ces capsules, on commence par laver avec soin le fulminate et on le broye, lorsqu'il est encore mêlé à beaucoup d'eau; on le passe à travers un tamis, pour le séparer des corps étrangers qu'il pourrait contenir accidentellement. On le laisse ensuite égoutter, et quand il ne contient plus que 20 p. 100 d'eau environ, on le mêle avec les $\frac{4}{10}$ de son poids de nitre ou de pulverin, en broyant ce mélange sur une table de marbre avec une molette de bois de gaïac.

L'addition du salpêtre au fulminate de mercure présente plusieurs avantages incontestables. Elle augmente la flamme de l'amorce et empêche la combustion d'être instantanée: elle atténue la violence de l'explosion du fulminate, qui briserait rapidement les cheminées des fusils: la présence du nitre ou du pulverin diminue en outre le danger du grenage et du séchage de la poudre fulminante.

On introduit le mélange fulminant dans les capsules en cuivre, au moyen de dispositions ingénieuses qui permettent de charger à la fois un nombre considérable de capsules.

Le poids de la charge de mille capsules destinées aux fusils d'infanterie est de 40 grammes; chaque amorce contient donc 40 milligrammes environ de mélange. Cette quantité est moitié moindre pour les amorces des fusils de chasse, qui sont beaucoup plus petites.

Les capsules des fusils de munition sont recouvertes d'une couche mince de vernis qui les préserve de l'humidité. Ce vernis est formé de 500 grammes de gomme laque par kilogramme d'alcool à 94°.

Les capsules au fulminate de mercure, généralement employées aujourd'hui, doivent être préférées surtout pour la conservation des armes, à celles qui sont faites avec un mélange de chlorate de potasse, de soufre et de charbon. Ces dernières crassent beaucoup les armes, et ont une action corrosive sur le fer.

La pyroxyline mêlée à la poudre, ou mieux au chlorate de potasse, donne des amorces fulminantes de très bonne qualité.

La mannite azotique s'enflamme par la percussion, et peut servir également, d'après M. Sobrero, à la fabrication des amorces fulminantes.

AMALGAMES OU ALLIAGES DE MERCURE.

Le mercure ne s'allie pas en général avec les métaux dont le point de fusion est très élevé, tels que le fer, le manganèse, le nickel, le cobalt, le chrome, etc. Il se combine cependant au platine, quand ce dernier métal est très divisé.

Les amalgames sont liquides lorsque le mercure est en grand excès, et solides lorsque le métal allié prédomine. Ils peuvent cristalliser, et forment des combinaisons à proportions constantes.

Tous les amalgames sont décomposés par la chaleur; quand on les chauffe, le mercure se volatilise.

Le mercure s'amalgame facilement avec le potassium et le sodium, et donne des alliages qui décomposent l'eau.

AMALGAMES D'ÉTAIN.

L'amalgame qui est formé de 1 p. d'étain et de 10 p. de mercure est liquide, mais moins coulant que le mercure. Celui qui contient 1 p. d'étain et 3 p. de mercure, est mou et cristallise facilement; lorsqu'il est formé de parties égales de mercure et d'étain, il est solide. On observe en général une contraction dans la combinaison de l'étain avec le mercure, excepté dans l'amalgame, qui est formé de 1 p. d'étain et de 2 p. de mercure.

Les amalgames d'étain sont brillants et ne s'altèrent pas à l'air; ils servent à passer les glaces au tain.

Pour faire cette opération, on étend une feuille d'étain sur une table horizontale; on verse sur toutes les parties de cette feuille une cer-

taine quantité de mercure, et l'on forme ainsi une couche assez épaisse. On glisse alors une glace de manière à couper la couche en deux, et l'on charge cette glace de poids; bientôt l'amalgame adhère à la glace.

AMALGAMES DE BISMUTH.

Le bismuth s'amalgame très facilement. Quand le mercure est en excès, l'amalgame est liquide et jouit de la propriété de dissoudre beaucoup de plomb sans se solidifier; aussi introduit-on souvent par fraude du plomb et du bismuth dans le mercure; mais alors le mercure *fait toujours la queue*.

L'amalgame formé de 1 p. de bismuth et de 4 p. de mercure, présente la propriété curieuse d'adhérer fortement aux corps avec lesquels on le met en contact. Lorsqu'on verse cet amalgame dans un ballon bien sec et un peu chaud, et qu'on le promène sur toute la surface du vase, on produit un étamage qui est souvent très beau.

AMALGAME POUR L'INJECTION DES PIÈCES ANATOMIQUES.

D'après M. Gobel, l'amalgame obtenu en chauffant un mélange de 497 p. de bismuth, 310 p. de plomb, 177 p. d'étain, et 100 p. de mercure, est solide à la température ordinaire et d'un blanc d'argent; il fond à 77°,5, et se congèle à 60°. Il est très propre à l'injection des pièces d'anatomie.

RECHERCHE DU MERCURE DANS LES CAS D'EMPOISONNEMENT.

Dans les cas d'empoisonnement par les composés mercuriels, le chimiste expert a pour mission de rechercher le corps du délit, soit dans les matières des vomissements ou des évacuations alvines, soit dans les organes ou les débris du cadavre, avant ou après l'inhumation. Si les recherches portent sur les matières provenant du tube digestif, et que le corps toxique puisse être saisi en nature ou séparé par de simples lavages ou par des dissolutions, l'eau, l'alcool, l'éther sont les seuls dissolvants à employer; en soumettant ces dissolutions à l'action des réactifs, on observe souvent alors des réactions propres à signaler un composé mercuriel.

Mais s'il faut séparer le mercure des matières avec lesquelles il est entré en combinaison, s'il faut retrouver la portion toujours extrêmement faible du poison qui a été entraînée par l'absorption, et portée, pendant la vie, dans les différents organes de l'économie, l'analyse chimique devient plus délicate, et l'on ne peut y donner trop de soin et d'attention.

La calcination des matières suspectes seules ou mêlées avec de l'acide sulfurique dans un appareil distillatoire, ne donne pas un résultat satisfaisant, parce que la présence du mercure distillé se trouve masquée par des matières pyrogénées.

M. Smithson a fait connaître un procédé qui permet de reconnaître de petites quantités de sels de mercure dans une liqueur. Il consiste à prendre un fil d'or assez gros, autour duquel on roule en spirale une bande mince d'étain laminé ; on plonge cette petite pile dans le liquide à essayer, après l'avoir rendu acide au moyen de l'acide chlorhydrique. Au bout de quelques heures, le mercure se précipite sur l'or et le blanchit.

Cette méthode pourrait, d'après M. Orfila, induire en erreur, si l'on n'examinait pas avec soin la tache qui s'est produite sur l'or, parce qu'il se dissout un peu d'étain qui se précipite à la longue sur l'or et le blanchit ; pour reconnaître si la tache est due au mercure, il faut traiter le fil d'or par l'acide chlorhydrique ; si la tache est produite par l'étain, ce métal entre immédiatement en dissolution ; lorsqu'elle est due au mercure, elle persiste.

Le procédé de M. Smithson n'est pas applicable à tous les cas ; lorsque le composé mercuriel n'existe qu'en petite quantité, la présence d'une matière animale s'oppose à sa réduction.

Il faut avoir recours alors à un procédé que l'on doit à MM. Flandin et Danger. On liquéfie les matières animales à une basse température, au moyen de l'acide sulfurique à 66°. On ajoute au liquide noirâtre qui s'est produit de l'hypochlorite de chaux à l'état pulvérulent, et, au besoin, de l'eau distillée et même de l'acide sulfurique, afin de faciliter le dégagement du chlore. Quand la liqueur est devenue transparente et à peu près incolore, on la filtre, on lave le résidu solide avec l'alcool pour entraîner jusqu'aux dernières traces de deutochlorure de mercure formé, et l'on essaie le liquide, préalablement concentré, dans un appareil spécial représenté (pl. 23, fig. 12).

A est une fiole ou petit ballon qui sert de récipient au liquide ; B, un petit entonnoir, dont l'extrémité recourbée à angle droit se termine par un orifice presque capillaire C. On renverse dans l'entonnoir le col du petit ballon, dont l'orifice se trouve ainsi d'abord immergé dans le liquide. Mais l'écoulement s'opérant goutte à goutte au point C, cet orifice bientôt se dégage ; une bulle d'air rentre dans le ballon, et en fait sortir une quantité équivalente de liquide. Le même phénomène se reproduisant d'instant en instant, on conçoit que tout le liquide doive s'écouler lentement et régulièrement par le bec de l'entonnoir. On le recueille dans une capsule D. En plaçant, comme on le voit dans la figure, le petit appareil sur un support articulé S, on peut, par une inclinaison variable, régler la vitesse de l'écoulement, de manière à l'accélérer ou à le ralentir presque à volonté.

Dans la partie évasée de l'entonnoir, on plonge le pôle électro-positif d'une pile de Bunsen à un seul couple, et on introduit le pôle électro-négatif de la pile dans l'aire presque capillaire de l'entonnoir. L'un et l'autre de ces éléments conducteurs ou pôles est constitué sur un fil d'or

pur. Les fils sont rapprochés presque jusqu'au contact au moment où la pile est mise en activité ; un dégagement de gaz s'opère, et le mercure de la dissolution se dépose sur le fil d'or électro-négatif, ou sur celui qui se trouve en contact avec le liquide dans le bec de l'entonnoir. L'opération étant terminée, on lave le fil d'or électro-négatif, soit avec l'alcool, soit avec l'éther bouillant, pour le débarrasser de toute matière charbonneuse ; on le dessèche complètement, et on l'introduit dans un petit tube de verre. A l'aide du chalumeau, on volatilise le mercure, et on le rassemble dans un petit renflement du tube de verre sous forme de gouttelettes métalliques. A ce caractère essentiel, on ne peut méconnaître l'élément toxique qui fait l'objet des recherches du chimiste.

Les composés mercuriels se trouvent spécialement dans le foie, dans la rate et dans les reins. Dans quelques cas, il peut être utile de s'assurer sous quel état le mercure existait dans le tube digestif ; car les recherches des physiologistes, et en particulier celles de M. Mialhe, ont démontré que du protochlorure de mercure qui n'est pas vénéneux peut, au contact des chlorures alcalins contenus dans de l'économie animale, passer à l'état de deutochlorure ou de sublimé, corps essentiellement toxique. On doit tâcher alors d'isoler le composé mercuriel et le soumettre aux réactions qui caractérisent les sels de mercure au minimum et au maximum.

MÉTALLURGIE DU MERCURE.

Les minerais de mercure se réduisent à deux, qui sont le mercure natif et le mercure sulfuré. On les trouve surtout dans les grès, les schistes argilo-bitumineux, les calcaires compactes superposés au terrain houiller appartenant principalement au terrain jurassique.

La métallurgie du mercure est très simple : elle consiste à réduire le minerai de mercure par le fer ou la chaux ; ou bien à soumettre le sulfure de mercure à un grillage, qui transforme le soufre en acide sulfureux, et qui isole le mercure.

Le mercure s'extrait dans des appareils distillatoires.

Les mines d'Almaden en Espagne, d'Idria en Carniole, sont les plus importantes ; la Hongrie, la Transylvanie, le duché des Deux-Ponts, possèdent aussi des mines de mercure ; on exploite également le mercure en Chine, au Japon et au Pérou.

EXTRACTION DU MERCURE PAR LA CHAUX.

Dans le duché des Deux-Ponts, on réduit le sulfure de mercure en le chauffant avec la chaux qui forme du sulfure de calcium, du sulfate de chaux et du mercure qui devient libre.

On commence par trier la mine, on la broie, on la mêle avec de la chaux éteinte, et on introduit le mélange dans des cornues en fonte qui sont au nombre de 30 à 50 pour un fourneau.

On place les cornues sur deux rangs en hauteur, dans un fourneau de galère. Le col de chaque cornue communique avec un récipient en terre rempli d'eau jusqu'au tiers et dans lequel le mercure vient se condenser ; les jointures sont lutées avec de la terre ; on chauffe d'abord avec précaution, et ensuite jusqu'au rouge ; l'opération dure dix heures.

Il se forme pendant la distillation une poussière noire qui est entraînée dans les récipients ; c'est un mélange de sulfure de mercure et de mercure divisé, que l'on distille une seconde fois avec de la chaux, et qui donne du mercure coulant.

TRAITEMENT DU MERCURE A ALMADEN.

Les mines d'Almaden étaient connues dès la plus haute antiquité ; les Grecs et les Romains en tiraient des quantités considérables de mercure et de cinabre. Le sulfure de mercure qui constitue le minerai d'Almaden est réduit par le grillage.

L'appareil que l'on emploie à Almaden (pl. 34, fig. 3) se compose d'un fourneau prismatique ayant deux grilles en briques placées à une certaine distance l'une au-dessus de l'autre et occupant toute la section du fourneau ; la grille inférieure sert de foyer ; c'est sur la grille supérieure que l'on charge le minerai de mercure. A la partie supérieure et latérale du fourneau, on a pratiqué des ouvertures communiquant à des files d'allonges en terre s'emboîtant les unes dans les autres ; ces allonges, connues sous le nom d'*aludels*, sont destinées à condenser les vapeurs de mercure. Les aludels viennent se rendre dans deux chambres de condensation, munies d'une fenêtre par laquelle on pénètre dans la chambre pour récolter les fumées mercurielles qui s'y sont déposées ; pendant la fournée, les fenêtres sont lutées avec soin.

On met d'abord dans le fourneau de gros fragments de grès imprégné de cinabre ; au-dessus on place le minerai riche ; le chargement se termine avec des briques composées de menu minerai, de suie des aludels et des chambres de condensation, et d'un peu d'argile qui leur donne de la consistance.

Le fourneau est chauffé avec des broussailles qui produisent une flamme abondante. L'opération dure quinze heures.

On laisse refroidir l'appareil pendant trois jours, et après ce temps, on délute les aludels.

Cette méthode, qui donne de bons résultats, a cependant l'inconvénient d'être intermittente.

TRAITEMENT DU MERCURE A IDRIA.

A Idria, le minerai de mercure est décomposé par le grillage, comme à Almaden ; mais les appareils de condensation sont mieux disposés que dans la méthode espagnole (pl. 34, fig. 4).

On emploie un fourneau à réverbère à sept soles superposées au-dessus du foyer dans lequel on brûle du bois ; la flamme, après avoir léché successivement la surface des sept soles, se rend dans une série de chambres de condensation.

Les gros blocs de minerais sont placés sur les deux premières soles en ménageant des passages pour la flamme ; les plus gros morceaux sont à la partie inférieure, et les plus petits se trouvent en haut.

La troisième et la quatrième sole sont destinées aux minerais menus que l'on place dans des écuellés en terre.

Les trois soles supérieures sont entièrement chargées d'écuelles contenant du schlich.

Si le minerai menu n'était pas placé dans des écuelles, il obstruerait les ouvertures pratiquées dans les soles, et s'opposerait au grillage.

La chaleur doit être portée jusqu'au rouge cerise ; l'opération dure dix à douze heures.

Tous les produits de la combustion et les vapeurs de mercure passent dans les chambres de condensation communiquant entre elles par des ouvertures placées alternativement à la partie supérieure et à la partie inférieure, pour que le chemin parcouru par les vapeurs soit le plus grand possible.

On fait même arriver un courant d'eau dans les dernières chambres, afin de faciliter la condensation du mercure.

 ARGENT.

L'argent est, de tous les métaux, le plus blanc, et celui qui peut prendre le plus beau poli. Lorsqu'il a été précipité d'une dissolution par un autre métal, il se présente sous la forme d'une éponge blanche composée de grains cristallins qui acquièrent beaucoup de cohésion par la pression et le martelage. Lorsqu'on le fond et qu'on le laisse refroidir lentement, il cristallise en octaèdres volumineux ou en cubes.

L'argent n'a ni odeur ni saveur. Il est un peu plus dur que l'or et plus mou que le cuivre ; après l'or, c'est le plus ductible et le plus malléable de tous les métaux.

Il occupe le quatrième rang parmi les métaux pour la ténacité; un fil de deux millimètres de section exige un poids de 85 kil. pour se rompre. Il est un peu moins lourd que le plomb; sa densité est de 10,4743 : cette densité augmente par l'écroutissage, et peut s'élever à 10,542.

L'argent entre en fusion à 22° du pyromètre de Wedgwood; cette température correspond à peu près à 1000° cent.; il est peu volatil; sa volatilité augmente considérablement en présence d'un courant de gaz; elle est très rapide sous l'influence de la chaleur produite à l'aide d'une lentille ou d'un chalumeau à gaz hydrogène et oxygène.

Dans les ateliers d'affinage des métaux précieux où l'on fond chaque jour de grandes masses d'argent, on évite les pertes considérables qui résulteraient de la volatilisation et de l'entraînement mécanique de ce métal, en faisant communiquer les fourneaux de fusion avec des conduits en maçonnerie de 25 à 30 mètres de longueur, qui débouchent, avant de s'engager dans la cheminée de l'usine, dans de grandes chambres où l'argent se condense.

Lorsqu'on fond de l'argent dans un creuset de terre, on remarque souvent des globules métalliques adhérents au couvercle, qui proviennent de la volatilisation de l'argent.

L'argent ne s'oxide ni dans l'air sec, ni dans l'air humide; il ne se ternit à l'air que sous l'influence des vapeurs sulfureuses. L'argent en éponge devient incandescent dans un courant d'hydrogène, lorsqu'on le chauffe à 130°.

M. Lucas a fait voir que l'argent pur et fondu avait la propriété de dissoudre une certaine quantité d'oxygène et de l'abandonner en se solidifiant. M. Gay-Lussac a démontré que la quantité d'oxygène absorbé pouvait être de vingt-deux fois le volume de l'argent; la présence d'une petite quantité de cuivre, fait perdre à l'argent la propriété d'absorber l'oxygène. L'argent ne dissout pas de traces d'azote.

La manière la plus simple de constater la solubilité de l'oxygène dans l'argent fondu consista, comme l'a indiqué M. Gay-Lussac, à maintenir pendant quelque temps l'argent fondu sous une couche de salpêtre qui, en se décomposant sous l'influence d'une chaleur rouge, oxide le cuivre, et dégage de l'oxygène qui entre en dissolution dans l'argent. En retirant le creuset quand il est encore rouge, et en le portant sous une cloche remplie d'eau, on voit l'oxygène se dégager subitement. Au moment de l'immersion du creuset incandescent dans l'eau, il se produit quelquefois une détonation accompagnée d'une projection de métal; ce qui rend l'expérience dangereuse.

Lorsqu'on laisse refroidir à l'air l'argent qui a absorbé de l'oxygène, au moment de la solidification du métal, le gaz, en se dégageant, détermine souvent une projection d'argent qui se solidifie aussitôt en formant une sorte de végétation métallique; on dit alors que l'argent *roche*.

La dissolution de l'oxygène dans l'argent ne saurait être considérée comme une véritable combinaison ; il faudrait admettre, en effet, qu'une telle combinaison ne peut exister qu'au rouge, ce qui serait sans exemple en chimie ; et de plus l'oxygène et l'argent s'y trouveraient unis dans des rapports bien différents de ceux qu'on observe dans les composés définis ; car le calcul indique, dans l'argent fondu et saturé d'oxygène, à peine quelques millièmes de ce gaz.

L'argent n'est attaqué que par un petit nombre d'acides. Son meilleur dissolvant est l'acide azotique qui produit de l'azotate d'argent et du deutocide d'azote pur : $3\text{Ag} + 4\text{AzO}^5, \text{HO} = 3(\text{AgO}, \text{AzO}^5) + 4\text{HO} + \text{AzO}^2$.

L'acide sulfurique étendu n'attaque pas l'argent ; mais l'acide concentré le dissout en dégageant de l'acide sulfureux. L'acide phosphorique ne l'attaque que par voie sèche.

L'acide chlorhydrique chaud et concentré attaque sensiblement l'argent, surtout s'il est en contact avec du platine, et forme un sous-chlorure d'argent ; il se dégage en même temps de l'hydrogène. L'eau régale le transforme rapidement en chlorure.

L'acide sulfhydrique est décomposé par l'argent : une lame d'argent que l'on plonge dans une dissolution de cet acide, devient immédiatement noire.

Les acides végétaux sont sans action sur l'argent.

L'argent n'est pas altéré par les alcalis caustiques, les carbonates, les azotates et les chlorates alcalins : aussi se sert-on souvent de creusets d'argent pour attaquer les silicates par ces diverses substances.

Le contact prolongé de l'argent et du sel marin en fusion donne lieu à une quantité notable de chlorure d'argent.

L'argent divisé, chauffé avec le deutocide de cuivre, l'acide plombique, le minium, le peroxide de manganèse, ramène au minimum ces divers oxides.

D'après M. Wœhler, l'argent se dissout à chaud dans le sulfate de sesqui-oxide de fer en rameant ce sel à l'état de sulfate de protoxide : $\text{Ag} + \text{Fe}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3 = \text{AgO}, \text{SO}^3 + 2(\text{FeO}, \text{SO}^3)$. Lorsque la dissolution se refroidit, l'argent se précipite en petits cristaux brillants, et le sulfate de sesqui-oxide de fer se régénère.

L'argent se combine directement avec le soufre, le sélénium et l'arsenic. Selon Pelletier, il absorbe à une température blanche plus de phosphore qu'il ne peut en retenir à une chaleur moins élevée ; aussi, quand on sature l'argent de phosphore, il se dégage, au moment du refroidissement, une certaine quantité de phosphore qui brûle dans l'air avec éclat.

Le chlore n'est absorbé que lentement par l'argent. La dissolution de sel marin peut dissoudre, au contact de l'air, une certaine quan-

tité d'argent, et former un chlorure double de sodium et d'argent, la liqueur devient alcaline. Ce fait explique l'altération qu'éprouvent les vases d'argent dans lesquels on fait bouillir des dissolutions de chlorures alcalins.

L'argent se combine directement avec le brome et l'iode; il s'allie à un grand nombre de métaux.

Ce métal forme avec l'oxygène les oxides suivants : *Sous-oxide d'argent*, Ag_2O . *Oxide d'argent*, AgO . *Peroxide d'argent*, AgO^2 .

SOUS-OXIDE D'ARGENT. AgO^2 .

Cet oxide a été découvert par M. Wœhler, en faisant arriver un courant d'hydrogène sur du citrate d'argent chauffé à 100° ; il se forme de l'eau et du citrate de sous-oxide d'argent. La dissolution de ce sel est brune; lorsqu'on la traite par de la potasse, elle donne un précipité noir de sous-oxide d'argent.

Ce sous-oxide est très peu stable; une faible chaleur le décompose en oxygène et en argent métallique; il forme avec l'acide chlorhydrique un chlorure brun (Ag^2Cl). Les autres acides ne se combinent pas avec le sous-oxide d'argent, et le dédoublent en protoxide qui se dissout et en argent métallique.

L'ammoniaque le décompose facilement.

Les sels de protoxide d'argent, traités par le protochlorure d'étain, prennent une couleur brune, qui peut être due à la formation du sous-oxide d'argent.

PROTOXIDE D'ARGENT. AgO .

Le protoxide d'argent se prépare en traitant de l'azotate d'argent par de la potasse en excès ou par de l'eau de barite. Il se précipite une poudre d'un gris olivâtre, qui par une dessiccation à 60° prend une teinte brune foncée.

La teinte jaune que présente l'oxide d'argent, au moment de sa précipitation, semble indiquer qu'il existe un hydrate de cet oxide; mais cet hydrate est très instable, et se décompose pendant les lavages mêmes ou par une dessiccation à $+ 60^\circ$.

L'oxide d'argent est une base puissante qui sature complètement les propriétés des acides les plus énergiques; ainsi l'azotate d'argent est neutre aux réactifs colorés. Il est légèrement soluble dans l'eau pure; cette dissolution possède une réaction alcaline, elle verdit le sirop de violettes et ramène au bleu le papier de tournesol rougi.

L'oxide d'argent est complètement insoluble dans la potasse et dans la soude. Il se dissout dans les flux vitreux et les colore en jaune.

Une faible chaleur en dégage l'oxygène, et le transforme en argent métallique.

L'oxide d'argent se décompose sous l'influence de la lumière, et se change en un corps noir qui peut être de l'argent très divisé, ou du sous-oxide d'argent ; il se produit en même temps un dégagement d'oxygène.

L'oxide d'argent peut s'unir à l'oxide de plomb ; quand on verse de la potasse caustique dans une dissolution d'un sel d'argent préalablement mêlée avec un excès d'un sel de plomb, il se forme un précipité jaune, $\text{AgO},(\text{PbO})^2$, qui est indécomposable par la potasse.

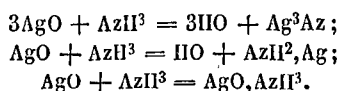
L'ammoniaque forme, avec l'oxide d'argent, un corps très fulminant, découvert par Berthollet, et qui est connu sous le nom d'*argent fulminant*. On prépare l'argent fulminant en mettant en contact pendant quelques heures de l'ammoniaque avec de l'oxide d'argent récemment précipité et encore humide. L'oxide devient noir ; on décante alors le liquide ; on transporte la poudre noire sur du papier brouillard, et on la laisse sécher spontanément.

On peut encore obtenir l'argent fulminant en dissolvant de l'azotate d'argent dans de l'ammoniaque, et en précipitant la liqueur par de la potasse.

L'argent fulminant comprimé avec un corps dur, même lorsqu'il est encore humide, détone avec violence. Il fulmine même sous l'eau, lorsqu'on le frotte avec un corps dur, et peut déterminer la rupture des vases qui le contiennent. Lorsque l'argent fulminant est sec, il détone par le contact d'une barbe de plume. Il est très soluble dans l'ammoniaque ; cette dissolution se décompose spontanément, laisse déposer de l'argent métallique, et dégage de l'azote.

L'argent fulminant est décomposé par plusieurs corps. Il donne avec l'acide chlorhydrique du chlorure d'argent et du chlorhydrate d'ammoniaque ; avec l'acide sulfhydrique, il produit du sulfate d'argent et du sulfhydrate d'ammoniaque ; avec l'acide sulfurique étendu, il forme du sulfate d'argent et du sulfate d'ammoniaque ; il se dégage en même temps une certaine quantité d'azote.

La composition de l'argent fulminant n'a pu être déterminée d'une manière certaine. On pourrait le considérer comme un azoture, un amidure ou un ammoniure d'argent. Les formules suivantes représentent l'action de l'ammoniaque sur l'oxide d'argent, dans ces trois hypothèses :



Presque tous les chimistes considèrent l'argent fulminant comme un azoture d'argent.

PEROXIDÉ D'ARGENT. AgO^2 .

Cet oxide a été découvert par Ritter en décomposant par la pile une dissolution très étendue d'azotate d'argent; il se dépose sur le conducteur positif de la pile, en aiguilles d'un gris noir et d'un éclat métallique, dont la longueur atteint souvent 7 à 8 millimètres.

Le peroxide d'argent est insoluble dans l'eau; il résiste à la température de l'ébullition de l'eau, mais se décompose vers 150° ; il forme avec le soufre ou le phosphore des mélanges qui détonent sous le choc du marteau.

Les acides saturés d'oxigène, comme les acides sulfurique, azotique, phosphorique, etc., le dissolvent en dégageant de l'oxigène, et produisent des sels de protoxide d'argent; les acides sulfureux, hypo-azotique, etc., se changent en acides sulfurique et azotique, qui se combinent avec le protoxide d'argent : $(\text{AgO}^2 + \text{SO}^2 = \text{AgO}, \text{SO}^3)$.

L'acide chlorhydrique, dans son contact avec le peroxide d'argent, produit de l'eau, du chlore et du chlorure d'argent : $(\text{AgO}^2 + 2\text{HCl} = 2\text{HO} + \text{Cl} + \text{AgCl})$.

L'ammoniaque le décompose en produisant une vive effervescence due à un dégagement d'azote.

D'après M. Fischer, le peroxide d'argent ne serait pas connu jusqu'à présent à l'état de pureté; il retiendrait toujours en combinaison une certaine quantité du sel d'argent employé à sa préparation.

CARBURES D'ARGENT.

L'argent pur, fondu dans un creuset de terre en présence du charbon, ne change pas d'aspect, et ne contient que des traces de carbone dont on peut constater la présence, en dissolvant le métal dans l'acide azotique faible qui laisse un résidu noir et floconneux de charbon divisé.

Il existe cependant plusieurs carbures d'argent à proportions définies qu'on obtient en décomposant par la chaleur certains sels d'argent formés par des acides organiques.

MM. Cahours et Gerhardt ont découvert un carbure d'argent représenté par la formule AgC , en chauffant le cuminate d'argent.

M. Regnault a signalé l'existence d'un autre carbure d'argent, AgC^2 , qu'on peut préparer en calcinant le maléate ou l'aconitate d'argent dans un creuset d'argent couvert.

Ces carbures sont noirs, légers, insipides, insolubles, infusibles, et se décomposent, par la calcination au contact de l'air, en acide carbonique qui se dégage, et en un résidu d'argent métallique.

CARACTÈRES DES SELS D'ARGENT.

Le peroxyde d'argent, AgO_2 , ne s'unit pas aux acides et se décompose sous leur influence en protoxyde et en oxygène : le sous-oxycide ne paraît former des combinaisons salines qu'avec certains acides organiques ; ces sels sont peu connus, très instables, et présentent la plus grande tendance à se décomposer en argent métallique et en sels de protoxyde.

Les sels de protoxyde d'argent sont incolores, lorsqu'ils sont formés par un acide qui n'est pas coloré ; leur saveur est acide, astringente et métallique ; ils sont vénéneux : la lumière les noircit en les réduisant en partie. Ils se décomposent en général sous l'influence de la chaleur. Plusieurs de ces sels sont neutres aux réactifs colorés.

On reconnaît les sels d'argent aux propriétés suivantes :

Potasse. — Précipité brun clair d'oxyde d'argent, insoluble dans un excès de potasse, mais soluble dans l'ammoniaque.

Ammoniaque. — Ce réactif employé en petite quantité forme un précipité d'oxyde d'argent qui se dissout dans un excès d'ammoniaque ; si la dissolution d'argent était préalablement acide, il ne se ferait pas de précipité.

Carbonate de potasse. — Précipité blanc de carbonate d'argent, soluble dans l'ammoniaque.

Carbonate d'ammoniaque. — Précipité blanc de carbonate d'argent, soluble dans un excès de réactif.

Phosphate de soude. — Précipité jaune de phosphate d'argent ; la liqueur devient acide.

Pyrophosphate de soude. — Précipité blanc ; la liqueur reste neutre.

Acide oxalique. — Précipité blanc, soluble dans l'ammoniaque.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc.

Cyanoferride de potassium. — Précipité rouge-brun.

Tannin. — Pas de précipité ; avec le temps l'argent est réduit et se précipite.

Sulphhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif.

Acide sulfurhydrique. — Précipité noir.

Acide chlorhydrique ou chlorures. — Précipité blanc cailleboté, insoluble dans l'eau et les acides ; très soluble dans l'ammoniaque, les hyposulfites et les sulfites ; ce précipité devient brun à la lumière. La présence d'une trace de protochlorure de mercure suffit pour lui ôter la propriété de se colorer à la lumière.

Iodure de potassium. — Précipité blanc, légèrement jaunâtre, à peine soluble dans l'ammoniaque, un peu soluble dans un excès de réactif.

Chromate de potasse. — Précipité rouge-brun, légèrement soluble dans l'eau, très soluble dans l'ammoniaque.

Sulfate de protoxide de fer. — Précipité blanc et métallique d'argent.
Protochlorure d'étain. — Précipité de chlorure d'argent, qui sous l'influence d'un excès de réactif se transforme en argent métallique.

Chlorate de potasse. — Pas de précipité.

Zinc. — Précipité d'argent métallique.

Les sels d'argent sont précipités par l'acide chlorhydrique et les chlorures, même en présence des matières organiques. Ce caractère est le plus sensible de tous. L'hyposulfite d'argent n'est pas précipité par les chlorures.

Les acides phosphoreux et hypophosphoreux réduisent les sels d'argent, surtout à chaud.

Au chalumeau, les sels d'argent se réduisent très promptement en argent métallique, lorsqu'on les a mélangés avec de la soude.

DOSAGE DE L'ARGENT.

L'argent contenu dans des alliages est ordinairement dosé par la *coupe* ou la *voie humide*; mais dans les analyses on apprécie souvent la proportion de ce métal, en le précipitant à l'état de chlorure par un léger excès d'acide chlorhydrique : pour faciliter le dépôt du chlorure d'argent, on acidifie la liqueur au moyen de l'acide azotique; on lave le précipité sur un petit filtre qu'on sèche ensuite dans une étuve. Comme il serait difficile d'enlever le chlorure, sans en laisser une certaine quantité sur le papier, on brûle le filtre dans une petite capsule de porcelaine.

Pour éviter l'erreur qui pourrait provenir de la réduction partielle du chlorure d'argent par les gaz hydrogénés provenant de la combustion du papier, on mouille le chlorure avec quelques gouttes d'eau régale, et on le calcine une seconde fois. Le poids du résidu, abstraction faite des cendres du filtre qu'il faut en déduire, donne le poids du chlorure d'argent pur, et par conséquent celui de l'argent.

Dans une analyse, il est plus exact de précipiter l'argent par l'acide chlorhydrique plutôt que par les chlorures alcalins qui forment avec le chlorure d'argent des chlorures doubles ayant une certaine solubilité dans l'eau.

La calcination du chlorure d'argent dans une capsule de porcelaine peut donner lieu à une perte de chlorure d'argent qui est entraîné par les gaz provenant de la combustion du papier; M. Marignac a conseillé de verser la liqueur contenant le chlorure d'argent dans un tube de verre pesé et effilé à son extrémité. Le précipité cailleboté de chlorure d'argent est bientôt arrêté à la pointe du tube, et le liquide passe clair; on dessèche le tube avec soin dans un autre tube plus grand et on le pèse. Pour éviter l'action de la lumière sur le chlorure d'argent, on peut entourer le tube de papier noir.

CHLORURE D'ARGENT. AgCl .

Ce corps obtenu par voie humide est caillebotté et très dense ; lorsqu'il se trouve en suspension dans l'eau , il se rassemble , par l'agitation ou par la chaleur, en une masse floconneuse de la plus grande blancheur : il s'altère rapidement à la lumière directe du soleil et même à la lumière diffuse, brunit et dégage du chlore ; il se transforme alors en sous-chlorure d'argent, Ag_2Cl . Le chlorure d'argent, conservé dans un flacon rempli de chlore humide et exposé à la lumière, reste blanc.

Le chlorure d'argent entre en fusion à la température de 260° ; il se prend par le refroidissement en une masse transparente présentant l'aspect et la consistance de la corne et que les anciens chimistes nommaient *lune cornée*. Le chlorure d'argent une fois fondu traverse les creusets comme la litharge ; il commence à se volatiliser dès qu'il entre en fusion ; cependant il est difficile de le distiller complètement. Il est indécomposable par la chaleur.

Le charbon pur ne le décompose pas ; mais le charbon hydrogéné le réduit en produisant de l'acide chlorhydrique ; le chlorure d'argent est également réduit par le charbon, en présence de la vapeur d'eau ; il se forme de l'acide chlorhydrique, de l'oxygène et de l'argent métallique.

Le fer, le zinc, l'étain, l'antimoine, le bismuth, le plomb, le cuivre, etc., réduisent le chlorure d'argent par voie sèche. Le mercure le décompose incomplètement.

Le fer et le zinc le réduisent à sec à la température ordinaire ; les autres métaux n'en séparent l'argent qu'en présence de l'acide chlorhydrique étendu. La réaction est beaucoup plus rapide, lorsqu'on humecte le chlorure d'argent avec une dissolution de sel marin.

Le chlorure d'argent est complètement insoluble dans l'eau ; aussi sert-il à reconnaître dans une liqueur des traces de chlorures ou de sels d'argent.

L'acide azotique ne le dissout pas sensiblement.

L'acide chlorhydrique concentré et bouillant le dissout en petite quantité et le laisse cristalliser en octaèdres par l'évaporation de la liqueur.

L'acide sulfurique concentré le décompose lentement en produisant du sulfate d'argent et de l'acide chlorhydrique.

La potasse et la soude caustiques sont sans action à froid sur le chlorure d'argent ; mais, à la température de l'ébullition, la décomposition du chlorure d'argent a lieu en quelques instants ; il se produit de l'oxyde d'argent et un chlorure alcalin qui reste en dissolution : du sucre ajouté

à ce mélange réduit rapidement l'argent à l'état métallique. D'après M. Levol, cette réaction permet de préparer de l'argent pur.

Les alcalis et les carbonates alcalins et terreux décomposent le chlorure d'argent par la voie sèche, et en séparent entièrement l'argent.

Dans les laboratoires, le chlorure d'argent est ordinairement réduit par un mélange de craie et de charbon. On emploie 100 p. de chlorure d'argent supposé sec, 70 de craie, et 4 p. de charbon.

Le chlorure d'argent est très soluble dans l'ammoniaque, même lorsqu'il a été fondu; la liqueur est incolore: lorsqu'on la laisse exposée à l'air, l'ammoniaque s'en dégage peu à peu, et le chlorure d'argent se dépose sous la forme de petits cristaux cubiques; si l'on évapore la dissolution à une douce chaleur, on obtient du chlorure d'argent en écailles nacrées qui ressemblent à certaines variétés de chlorure d'argent natif. Si la température est portée jusqu'à l'ébullition, il se dépose de l'argent fulminant.

En saturant par un acide la dissolution de chlorure d'argent dans l'ammoniaque, le chlorure d'argent se dépose; l'argent est précipité de cette dissolution par plusieurs métaux, tels que le cuivre, le mercure, etc. L'acide sulfhydrique et les sulfures y forment un précipité de sulfure d'argent.

Le chlorure d'argent sec absorbe directement 18 p. 100 de gaz ammoniac ou 3 équivalents; cette combinaison se décompose peu à peu au contact de l'air.

Les dissolutions bouillantes de chlorure de potassium, de sodium, de barium, de strontium, de calcium, dissolvent le chlorure d'argent, et forment avec ce sel des combinaisons cristallines. Ces chlorures doubles sont décomposés par l'eau, et surtout par l'acide azotique étendu.

Le chlorure d'argent se dissout également dans le cyanure de potassium et produit un sel double cristallisable (M. Liebig).

Le chlorure d'argent, récemment précipité, est très soluble dans les hyposulfites et les sulfites alcalins. Il donne naissance, en réagissant sur ces sels, à des hyposulfites et des sulfites doubles d'oxide d'argent et de potasse ou de soude.

Le chlorure d'argent existe dans la nature; il est d'un gris de perle, passant souvent au bleu de lavande ou au bleu violacé: il brunit à l'air. Son éclat est diamantaire; il est ordinairement translucide. Il est flexible, malléable et tendre. On le trouve cristallisé en cubes d'une densité de 5,552. Sa composition est identique avec celle du chlorure artificiel.

BROMURE D'ARGENT. AgBr.

Le bromure d'argent présente une grande analogie avec le chlorure; il est, comme ce dernier composé, insoluble dans l'eau, fusible, réduc-

tible à une température peu élevée par l'hydrogène, le zinc, le fer, le cuivre, les alcalis, etc. Toutefois on peut le distinguer facilement du chlorure d'argent par les caractères suivants :

1° Il acquiert une couleur d'un jaune pâle en se rassemblant, quelques instants après sa précipitation ;

2° Il est beaucoup moins soluble dans l'ammoniaque que le chlorure d'argent ;

3° Le chlore en dégage facilement des vapeurs de brome, reconnaissables à leur couleur.

Le bromure d'argent produit des sels doubles avec les bromures des métaux alcalins et terreux.

On l'obtient en versant une dissolution d'acide bromhydrique, ou mieux un bromure alcalin dans un sel d'argent ; le précipité de bromure d'argent qui se forme, doit être lavé et séché à l'abri de la lumière qui l'altère et le brunit avec plus de rapidité encore que le chlorure d'argent.

On trouve le bromure d'argent natif au Mexique et en Bretagne, tantôt en petites masses amorphes, tantôt en cristaux octaédriques d'un jaune verdâtre.

IODURE D'ARGENT. AgI.

Ce corps présente une grande analogie avec le chlorure et avec le bromure d'argent. On le prépare en versant de l'iodure de potassium ou de sodium dans une dissolution d'azotate d'argent.

L'iodure d'argent est d'un blanc jaunâtre et complètement insoluble dans l'eau. La lumière le noircit avec plus de lenteur que le chlorure d'argent. Exposé à l'action de la chaleur, il se colore en rouge foncé et redevient jaune par le refroidissement.

L'hydrogène, le zinc, le fer et le cuivre le réduisent facilement. L'acide chlorhydrique bouillant le change en chlorure. On le distingue du chlorure d'argent en ce qu'il exige pour se dissoudre une quantité beaucoup plus considérable d'ammoniaque. D'après M. Martini, 2500 parties d'ammoniaque liquide ne dissolvent qu'une seule partie d'iodure d'argent.

L'iodure de potassium dissout, par la voie humide, l'iodure d'argent et forme un composé cristallisable ayant pour formule : AgI, KI .

L'iodure d'argent s'unit encore au sous-azotate de mercure et au cyanure d'argent.

L'iode a été trouvé pour la première fois par Vauquelin, dans le règne minéral à l'état d'iodure d'argent, dans des minerais du Mexique. M. Berthier l'a rencontré à Poullaouen en cristaux blancs et lamelleux.

FLUORURE D'ARGENT. AgF .

Ce composé est très soluble dans l'eau, et ne peut par conséquent se produire, comme les trois composés précédents, par double échange. On l'obtient en traitant l'oxide ou le carbonate d'argent par l'acide fluorhydrique. Sa dissolution se décompose en partie lorsqu'on la concentre.

CYANURE D'ARGENT. AgCy .

On obtient le cyanure d'argent en précipitant l'azotate d'argent par l'acide cyanhydrique. Ce composé est blanc, insoluble dans l'eau, soluble à chaud dans les acides azotique et sulfurique concentrés.

L'acide chlorhydrique et l'hydrogène sulfuré le décomposent facilement. La potasse et la soude ne l'altèrent pas; l'ammoniaque le dissout en proportions considérables.

Le cyanure d'argent se dissout également dans les cyanures des métaux alcalins et terreux; il forme des cyanures doubles cristallisables, incolores, inodores, qui ne sont précipités ni par les chlorures ni par les alcalis caustiques.

Ces cyanures doubles et particulièrement celui de potassium et d'argent (AgCy, KCy), servent de base à l'argenture galvanique.

SULFURE D'ARGENT. AgS .

Le sulfure d'argent se présente tantôt en poussière ou en masse amorphe terne et d'un gris de plomb, tantôt en cubes ou en octaèdres d'un éclat métallique et d'une densité de 7,2. Il est légèrement ductile, plus fusible que l'argent; assez mou pour se laisser entamer par l'ongle, et pour recevoir une empreinte sous le balancier. On a pu frapper des médailles avec du sulfure d'argent.

Par le grillage, le sulfure d'argent donne de l'acide sulfureux et de l'argent métallique. L'hydrogène et la plupart des métaux le réduisent à une température peu élevée; cette réduction est surtout facile avec le zinc, le fer, le plomb et le cuivre.

L'acide chlorhydrique concentré et bouillant transforme le sulfure d'argent en chlorure d'argent et en acide sulfhydrique. L'acide azotique ne l'attaque qu'avec beaucoup de lenteur. L'acide sulfurique concentré le décompose, au contraire, avec rapidité en produisant de l'acide sulfureux et du sulfate d'argent.

Le sulfure d'argent s'unit par la voie sèche à un grand nombre de sulfures métalliques.

Le bichlorure de cuivre et le sel marin le changent en chlorure d'argent; il se transforme également en chlorure lorsqu'on le laisse exposé à

l'air, après l'avoir mélangé avec des pyrites de fer, du sulfate de cuivre et du sel marin. Ces observations sont importantes pour la théorie de l'amalgamation.

Le soufre ayant une grande affinité pour l'argent, le sulfure d'argent se forme dans un grand nombre de circonstances.

Les émanations d'acide sulfhydrique ou de sulfhydrate d'ammoniaque altèrent l'argent, le noircissent et produisent à sa surface une couche de sulfure d'argent. Tout le monde sait que des vases d'argent dans lesquels on chauffe des œufs, se colorent en noir : cette altération superficielle de l'argent est due à la formation d'une petite quantité de sulfure d'argent; le soufre provient de la matière albumineuse de l'œuf.

L'argent noirci par une couche de sulfure reprend sa belle couleur blanche quand on le chauffe avec une dissolution de caméléon minéral.

État naturel. — Préparation.

On produit artificiellement le sulfure d'argent en précipitant un sel d'argent par l'acide sulfhydrique ou par un sulfure soluble.

Le sulfure d'argent est assez abondant dans la nature et constitue le principal minerai d'argent. Il forme quelquefois des filons puissants dans les terrains primitifs et intermédiaires et dans les premiers dépôts secondaires.

Les principales mines d'Europe sont celles de Freyberg en Saxe, de Hongrie, de Transylvanie. En Amérique, on cite celles des districts de Guanaxuato, de Catorre, du Serro del Potosi, etc.

Le sulfure d'argent est souvent accompagné de sulfure d'antimoine, et ordinairement de sulfure de plomb.

ARGENT ROUGE.

On donne le nom d'*argent rouge* à un sulfure double d'argent et d'antimoine, dans lequel le sulfure d'antimoine est quelquefois remplacé par le sulfure d'arsenic.

L'argent rouge a pour formule $Sb^2S_3, 3AgS$. Sa forme primitive est un rhomboïde obtus. Sa couleur varie du rouge au noir; sa poussière est toujours d'un rouge cramoisi; il est translucide. Sa densité est de 5,8. Il donne par le grillage de l'acide sulfureux, de l'oxide d'antimoine et de l'argent pur.

AZOTATE D'ARGENT. AgO, AzO^5 .

Propriétés.

L'azotate d'argent est le sel d'argent le plus important et le mieux connu. Il cristallise en lames carrées, incolores, transparentes, et inaltérables à l'air. Il est soluble dans son poids d'eau froide, et beaucoup

plus soluble dans l'eau bouillante ; l'alcool en dissout le quart de son poids à chaud, et les dix centièmes seulement à froid. La lumière ne paraît le décomposer qu'en présence des matières organiques ; il corrode la peau et y forme des taches noires que l'iodure de potassium fait disparaître.

L'azotate d'argent pur est sans action sur le papier bleu de tournesol : il ne le rougit qu'autant qu'il contient de l'acide azotique libre ; il fond sans se décomposer, et forme par le refroidissement une masse cristalline désignée sous le nom de *Pierre infernale*, qui sert de caustique en chirurgie ; la pierre infernale est blanche lorsqu'elle est pure, mais elle est souvent noire à sa surface, et quelquefois même dans toute sa masse, ce qui est dû à la présence d'une petite quantité d'argent réduit par le métal de la lingotière ou par des traces de matières organiques. Cette couleur brune peut provenir aussi du bi-oxide de cuivre résultant de la décomposition, par la chaleur, de l'azotate de cuivre qui se trouvait dans l'azotate d'argent.

Sous l'influence d'une température rouge, l'azotate d'argent se décompose d'abord en azotite et ensuite en argent métallique.

L'azotate d'argent, jeté sur des charbons ardents, en active la combustion et les recouvre d'un enduit métallique. Un mélange de ce sel et de soufre ou de phosphore peut détoner par le choc.

Le phosphore réduit à froid, et même dans l'obscurité, la dissolution d'azotate d'argent.

Le charbon réduit également l'azotate d'argent, mais à chaud seulement ou sous l'influence prolongée de la lumière.

Lorsqu'on imbibe un linge d'une dissolution d'azotate d'argent, et qu'on le présente à un courant d'hydrogène, il se fait un dépôt noir d'argent métallique.

On forme des caractères noirs, indélébiles et pouvant servir à marquer le linge, en écrivant avec une dissolution faible d'azotate d'argent sur du linge recouvert d'empois rendu alcalin par une petite quantité de carbonate de soude.

L'azotate d'argent se combine avec l'ammoniaque liquide et produit des cristaux incolores, qui ont pour composition : $\text{AgO}, \text{AzO}^5, 2\text{AzH}^3$. Ce composé, exposé à l'action de la chaleur, donne de l'eau, de l'ammoniaque, du sulfite et du sulfate d'argent.

Le gaz ammoniac se combine directement avec l'azotate d'argent anhydre, qui en absorbe trois équivalents : $(\text{AgO}, \text{AzO}^5, 3\text{AzH}^3)$. Ce composé est soluble dans l'eau, et facilement décomposé par la chaleur qui en dégage l'ammoniaque.

L'azotate d'argent s'unit au cyanure de mercure $(\text{AgO}, \text{AzO}^5, 2\text{HgCy})$, au cyanure de cuivre et au cyanure d'argent — $(\text{AgO}, \text{AzO}^5, 2\text{CuCy})$ — $(\text{AgO}, \text{AzO}^5, 2\text{AgCy})$. Ce dernier composé fulmine avec violence, quand on le chauffe.

L'argent en poudre fine se dissout dans l'azotate d'argent, et forme des combinaisons qui peuvent être comparées à celles qui résultent de l'action du plomb sur l'azotate de plomb : l'argent s'oxide aux dépens d'une partie de l'oxygène de l'acide azotique, et produit une dissolution d'un jaune clair qui, évaporée et reprise par l'eau, donne un azotite neutre d'argent (AgO, AzO^3), et un azotite basique, insoluble et coloré en jaune.

Préparation.

L'azotate d'argent peut être obtenu en attaquant l'argent pur ou l'argent monétaire par l'acide azotique.

Pour préparer ce sel avec l'alliage monétaire, on fait dissoudre dans l'acide azotique une pièce de monnaie, qui est composée d'argent et de cuivre ; on évapore la liqueur à sec dans une capsule de porcelaine ; on fond le résidu et on le maintient pendant quelque temps à une température un peu inférieure au rouge sombre. L'azotate de cuivre se décompose et laisse de l'oxide de cuivre insoluble. On reconnaît que tout l'azotate de cuivre a été décomposé, et qu'on peut arrêter la calcination, lorsque la masse fondue, qui d'abord était bleue, devient incolore en se séparant de l'oxide noir de cuivre, et que d'ailleurs elle a cessé de dégager des vapeurs rutilantes. On doit aussi s'assurer qu'une petite quantité de matière enlevée à la masse avec une baguette de verre et dissoute dans l'eau ; ne bleuit pas avec l'ammoniaque.

L'azotate d'argent étant ainsi séparé de l'azotate de cuivre, on reprend la masse par l'eau, qui laisse l'oxide de cuivre et dissout l'azotate d'argent pur.

On doit à M. Gay-Lussac un procédé qui permet aussi de préparer l'azotate d'argent pur ; il consiste à ajouter dans la dissolution bouillante d'une pièce de monnaie dans l'acide azotique et qui contient par conséquent de l'azotate d'argent et de l'azotate de cuivre, une certaine quantité d'oxide d'argent qui précipite complètement l'oxide de cuivre.

L'oxide d'argent qui sert à cette purification n'a pas besoin d'être pur ; aussi emploie-t-on pour le préparer une partie même de la dissolution azotique de cuivre et d'argent qu'on traite par un excès de potasse.

Dans un grand nombre de cas, on peut, pour séparer le cuivre de l'argent, précipiter la dissolution de l'alliage monétaire par une petite quantité de potasse qui agit d'abord sur le sel de cuivre ; on cesse d'ajouter la potasse lorsque le précipité, qui d'abord était bleu, devient brun. La liqueur filtrée ne contient plus que de l'azotate d'argent et du nitre ; ce dernier sel ne modifie pas les réactions ordinaires de l'azotate d'argent.

CHLORATE, PERCHLORATE, CHLORITE, BROMATE, IODATE,
PERIODATE D'ARGENT.

On obtient le chlorate d'argent, soit en traitant par le chlore le carbonate d'argent en excès tenu en suspension dans l'eau, soit en dissolvant le carbonate ou l'oxide d'argent dans l'acide chlorique. Le chlorate d'argent forme des prismes rectangulaires, incolores, transparents, anhydres et très solubles dans l'eau. Il fond vers 230° ; à une température un peu plus élevée, il détone en lançant des étincelles lumineuses. Ce sel, comme la plupart des sels d'argent, se combine avec l'ammoniaque et produit un sel ammonié qui a pour formule : $(\text{AgO}, \text{ClO}^5, 2\text{AzH}^3)$; mêlé avec le soufre, ou avec des corps combustibles, il produit des poudres qui fulminent par le choc.

Le *perchlorate* et le *chlorite d'argent* sont solubles et cristallisables.

Le *bromate* se dissout difficilement dans l'eau.

L'*iodate* est insoluble.

Le *periodate* neutre se présente en cristaux orangés, anhydres, que l'eau décompose en acide periodique et en un sous-sel noir.

FULMINATE D'ARGENT. $(\text{AgO})^2, 2(\text{CyO})$.

Le fulminate d'argent se présente en poudre cristalline ou en petites aiguilles blanches, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans 36 p. d'eau bouillante, sans action sur le papier bleu de tournesol, et d'une saveur métallique.

Il détone violemment par le choc ou sous l'influence de la chaleur, de l'électricité, de l'acide sulfurique, du chlore, etc. Deux décigrammes de ce corps, projetés sur des charbons ardents, produisent autant de bruit qu'un coup de pistolet.

Les acides chlorhydrique, iodhydrique et sulphydrique décomposent le fulminate d'argent sans produire de détonation, et donnent naissance à des acides particuliers qui ont été à peine examinés.

Le fulminate d'argent forme facilement des sels doubles. Quand on le traite par des oxides alcalins ou alcalino-terreux, on en sépare la moitié seulement de l'oxide d'argent, et l'on obtient des fulminates doubles, qu'un excès de base alcaline ne peut décomposer. Ces sels doubles fulminent par le choc.

On prépare le fulminate d'argent en dissolvant une pièce de 25 centimes ou 2⁵,25 d'argent fin dans 45 gr. d'acide azotique à 40°. On verse dans la liqueur 60 gr. d'alcool à 85°, et l'on porte la liqueur à l'ébullition ; elle se trouble bientôt, et dépose du fulminate d'argent ; on éloigne la liqueur du feu, et l'on y ajoute par fractions 60 autres grammes d'alcool. Le fulminate d'argent se dépose peu à peu. On le lave sur un filtre avec

de l'eau distillée, et on le sèche au bain-marie. Son poids est à peu près égal à celui de l'argent employé.

On doit prendre les plus grandes précautions dans la préparation de ce sel, et éviter l'emploi des baguettes en verre ou des corps durs qui détermineraient une détonation. Lorsque le fulminate est encore très humide, on le divise en plusieurs parties pour éviter les accidents.

Le fulminaté d'argent est employé à la fabrication de divers jouets fulminants, dont l'usage présente toujours des dangers.

SULFATE D'ARGENT. AgO, SO^3 .

Le sulfate d'argent cristallise en prismes incolores, brillants, qui ont pour base le prisme rhomboïdal. L'eau bouillante en dissout environ la centième partie de son poids, et en laisse déposer la plus grande partie en se refroidissant. Ce sel est assez soluble dans l'acide sulfurique concentré; l'eau le précipite de cette dissolution.

Le sulfate d'argent est très difficilement réduit par la chaleur; il ne se décompose qu'à une température rouge. Calciné avec du charbon, il laisse un mélange d'argent et de sulfure d'argent.

On prépare ordinairement le sulfate d'argent en dissolvant l'argent dans l'acide sulfurique concentré et bouillant; cette dissolution laisse déposer en se refroidissant de petites aiguilles de sulfate d'argent: l'eau-mère, abandonnée à elle-même, fournit à la longue des octaèdres.

Comme le sulfate d'argent est très peu soluble dans l'eau froide, on peut aussi l'obtenir en décomposant une dissolution concentrée d'azotate d'argent par le sulfate de soude; il se forme un précipité blanc qu'on lave à l'eau froide.

Le sulfate d'argent se dissout à chaud dans l'ammoniaque; la dissolution laisse déposer en se refroidissant des cristaux incolores de sulfate d'argent bi-ammoniacal: $\text{AgO}, \text{SO}^3, 2\text{AzH}^3$.

En l'absence de l'eau, le sulfate d'argent ne s'unit, d'après M. H. Rose, qu'à un seul équivalent d'ammoniaque.

HYPOSULFATE D'ARGENT. $\text{AgO}, \text{S}^2\text{O}^5, 2\text{HO}$.

L'hyposulfate ou dithionaté d'argent cristallise en prismes incolores, inaltérables à l'air, très solubles dans l'eau. Il forme avec l'ammoniaque un sel ammonié cristallisable ($\text{AgO}, \text{S}^2\text{O}^5, 2\text{AzH}^3$) qu'une douce chaleur décompose en eau, en sulfite d'ammoniaque, et en un résidu de sulfate d'argent.

On prépare l'hyposulfate d'argent en dissolvant l'oxide ou le carbonate d'argent dans l'acide hyposulfurique.

SULFITE D'ARGENT. AgO, SO^2 .

On obtient ce sel en dissolvant l'oxide d'argent dans l'acide sulfureux, ou en précipitant un sel d'argent par une dissolution froide et concentrée d'un sulfite alcalin.

Le sulfite d'argent se présente en petits cristaux incolores, inaltérables à l'air, peu solubles dans l'eau froide. Il a une grande tendance à former des sels doubles en s'unissant aux sulfites alcalins.

HYPOSULFITE D'ARGENT. $\text{AgO}, \text{S}^2\text{O}^2$.

Ce sel est peu stable et mal connu à l'état de liberté, mais il forme avec les hyposulfites alcalins des combinaisons qui ont été particulièrement examinées par M. Herschel.

On obtient l'hyposulfite d'argent sous forme d'un précipité blanc-grisâtre, en versant une dissolution étendue d'hyposulfite neutre de potasse ou de soude dans une dissolution également très étendue d'azotate d'argent employée en léger excès.

L'hyposulfite d'argent est peu soluble dans l'eau froide; l'acide chlorhydrique et les chlorures ne troublent pas sa dissolution; il se change facilement en un mélange de sulfure et de sulfate d'argent. Lorsqu'il est combiné avec d'autres hyposulfites, il devient plus stable.

L'oxide d'argent décompose les hyposulfites alcalins, en sépare la moitié de la base et produit des hyposulfites doubles qui sont tous solubles dans l'eau.

Ces hyposulfites doubles se préparent encore en dissolvant à froid le chlorure d'argent dans les hyposulfites de potasse, de soude, d'ammoniaque, de chaux, de strontiane, et en mêlant la dissolution avec l'alcool qui en précipite l'hyposulfite double. Ces sels peuvent être employés pour argenter les métaux, et particulièrement le cuivre, le bronze et le laiton.

CARBONATE D'ARGENT.

L'oxide d'argent, étant une base plus puissante que les oxides métalliques des dernières sections, peut s'unir à l'acide carbonique. Le carbonate d'argent se forme par double décomposition, en versant un carbonate soluble dans un sel d'argent.

Le carbonate d'argent est une poudre blanche, insoluble. Une légère chaleur décompose le carbonate d'argent en acide carbonique, en oxigène et en argent. Ce sel se dissout dans l'ammoniaque.

PHOSPHATES D'ARGENT.

Il existe plusieurs phosphates, métaphosphates et pyrophosphates d'argent qui sont insolubles. Nous avons indiqué à l'article phosphate de soude leur mode de formation et leur composition.

ARSÉNIATE D'ARGENT.

Ce sel est en poudre brune-rougeâtre, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides et dans l'ammoniaque. On le produit en versant un arséniate dans une dissolution neutre d'azotate d'argent. Il a pour formule : $(AgO)^3, ArO^5$.

ARSÉNITE D'ARGENT.

Ce sel a l'aspect d'une poudre jaune insoluble ; il a pour composition : $(AgO)^2, ArO^3$; il se précipite, quand on mêle des dissolutions d'arsénite de potasse ou de soude avec des sels d'argent.

L'arséniate et l'arsénite d'argent sont employés dans les recherches de médecine légale pour constater la présence de l'arsenic.

BORATE D'ARGENT.

D'après M. H. Rose, le borax produit dans la dissolution d'azotate d'argent neutre un précipité blanc, cristallin, pesant, presque insoluble, qui a pour formule : $(AgO)^2, BO^6$. Lorsque les dissolutions de borax et de sel d'argent sont étendues d'une très grande quantité d'eau, il se précipite de l'oxide d'argent pur.

ALLIAGES D'ARGENT.

L'argent s'allie à un grand nombre de métaux ; mais les seuls alliages vraiment importants sont ceux que l'argent forme avec le cuivre et avec certains métaux inoxydables, comme l'or et le platine.

ALLIAGES D'ARGENT ET DE CUIVRE.

Le cuivre s'allie à l'argent par voie de fusion et en toute proportion. Ces alliages sont moins ductiles, plus durs et plus élastiques que l'argent. Ils sont en général blancs, et ne prennent une teinte rouge que lorsque la proportion de cuivre est très considérable. Comme la couleur des alliages de cuivre et d'argent n'est jamais aussi belle que celle de l'argent pur, on leur fait presque toujours subir le *blanchiment*. Cette opération consiste à chauffer les alliages au contact de l'air pour oxidier le cuivre, et à les plonger ensuite dans de l'eau acidulée par

de l'acide azotique ou par de l'acide sulfurique; ces acides dissolvent l'oxide de cuivre, et mettent à nu l'argent en élevant par conséquent son titre et l'amenant pour ainsi dire à l'état de pureté. Les objets d'argent ainsi blanchis ont une couleur mate qu'on rend brillante par le frottement.

Le cuivre et l'argent se dilatent en se combinant. D'après Thomson, une pièce de monnaie anglaise au titre de 925 millièmes avait une densité de 10,200; en ne supposant ni contraction, ni dilatation dans l'alliage d'argent et de cuivre, la densité aurait dû être de 10,351.

Les alliages de cuivre et d'argent à bas titre, abandonnés, après leur fusion, à un refroidissement lent, éprouvent une liquation qui amène des variations de titre s'élevant quelquefois jusqu'à 100 millièmes. Ces variations atteignent leur maximum dans un alliage formé de parties égales de cuivre et d'argent, et diminuent à mesure que la proportion d'argent s'élève; les différences, encore très sensibles dans les alliages monétaires, sont moins apparentes lorsque le titre est de 950, comme dans les médailles; elles deviennent très rares et presque insensibles dans les lingots provenant des ateliers d'affinage. •

Les alliages de cuivre et d'argent s'altèrent assez rapidement à l'air humide, surtout au contact des matières organiques, quand la proportion de cuivre dépasse 100 millièmes. Lorsqu'on les soumet au grillage, le cuivre s'oxide et entraîne une quantité notable d'argent. L'oxidation se ralentit à mesure que l'argent devient prédominant; il est toujours très difficile de débarrasser complètement par le grillage l'argent du cuivre.

Le soufre chauffé avec un alliage de cuivre et d'argent, en proportion insuffisante pour attaquer les deux métaux, porte particulièrement son action sur le cuivre: la plus grande partie de ce métal se sépare à l'état de sulfure, en entraînant toutefois une certaine quantité de sulfure d'argent.

Les monnaies à bas titre sont connues sous le nom de *billon*.

Les pièces de six liards, les décimes à la lettre N, dont la démonétisation vient d'être effectuée, étaient des alliages à 200/1000, fortement blanchis. Les pièces de 15 et de 30 sous, également retirées de la circulation, étaient au titre de 666/1000.

Les monnaies qui ont été conservées, et celles qu'on frappe actuellement en France, sont au titre de 900/1000, avec une tolérance de 3/1000 au-dessus et de 3/1000 au-dessous de ce titre légal moyen.

Les médailles contiennent plus d'argent; elles sont au titre de 950/1000 avec les mêmes tolérances que les monnaies.

Les titres des ouvrages d'argent sont au nombre de deux; le plus employé pour la vaisselle et l'argenterie est celui de 950/1000. La tolérance est de 5/1000; un couvert, par exemple, qui contient 945/1000 d'argent pur, est encore dans les limites de la loi.

On n'a pas fixé de limites pour les titres supérieurs à 950/1000 ; le fabricant se trouve d'ailleurs intéressé à ne pas le dépasser.

Le second titre de l'argenterie est de 800/1000. La tolérance au-dessous de ce titre est de 5/1000.

Pour souder l'argent, on emploie des alliages à des titres inférieurs, et l'on y fait entrer souvent une petite quantité de zinc. L'alliage le plus employé pour souder l'argent à 950/1000 est formé de 666,67 d'argent, 233,33 de cuivre et 100,00 de zinc.

PLAQUÉ.

On donne le nom de plaqué à des feuilles de cuivre qui sont recouvertes de feuilles d'argent.

Lorsqu'on se propose de plaquer une feuille de cuivre, on la gratte fortement à sa surface, afin d'enlever tous les défauts et de la rendre parfaitement unie ; on la passe ensuite au laminoir pour l'étendre à peu près du double de son étendue primitive, et on la gratte de nouveau ; elle est prête alors à recevoir l'argent.

Si l'on se propose de plaquer au vingtième, on prend un lingot d'argent fin d'un poids égal au vingtième du poids primitif du cuivre ; on l'étend de manière à ce que sa surface soit un peu plus grande que celle du cuivre.

Les deux plaques étant ainsi préparées, on passe sur la surface de la plaque de cuivre une forte dissolution d'azotate d'argent ; les ouvriers disent que la plaque est alors *amorcée*. La plaque d'argent étant étendue sur l'établi, on applique dessus le côté de la plaque de cuivre amorcé ; on redresse l'excédant de l'argent sur l'épaisseur du cuivre ; on chauffe les deux plaques au rouge brun, et on les passe au laminoir de manière à réduire leur épaisseur à un millimètre environ. Les deux plaques sont alors soudées entre elles de manière à ne plus pouvoir être séparées.

AMALGAME D'ARGENT.

Le mercure et l'argent s'unissent en toutes proportions, même à froid.

Lorsque l'amalgame d'argent est liquide et qu'on le passe dans une peau de chamois, la peau retient un amalgame solide très riche en argent, tandis que le liquide qui a traversé la peau ressemble, par sa liquidité et son aspect, au mercure même, et ne retient qu'une très petite quantité d'argent.

On obtient un amalgame cristallisé, connu sous le nom d'*arbre de Diane*, en mêlant 3 p. d'une dissolution saturée d'argent dans l'acide azotique, avec 2 p. d'une dissolution également saturée de mercure dans l'acide azotique, et en introduisant dans cette dissolution 7 p. de mercure alliées à 1 p. d'argent. Au bout de vingt-quatre à quarante-huit heures,

on trouve dans la liqueur une multitude de cristaux brillants, qui s'étendent en ramifications jusqu'à la surface du liquide.

M. Berzélius a analysé un amalgame d'argent cristallisé qui était formé de 65 p. de mercure et de 35 p. d'argent.

D'après M. Daniel, quand on plonge une tige d'argent dans le mercure, elle se recouvre à la longue de cristaux d'amalgame.

Les amalgames d'argent sont décomposés par la chaleur ; le mercure se volatilise seul ; mais lorsque l'amalgame n'a pas été chauffé pendant longtemps à une température d'un rouge vif, l'argent peut retenir quelques millièmes de son poids de mercure.

On trouve souvent du mercure, dans l'argent qui provient de l'exploitation des minerais d'argent par amalgamation.

L'amalgame d'argent peut être employé pour argenter le cuivre rouge, le bronze et le laiton. L'amalgame des argenteurs est, en général, formé de 85 p. de mercure et de 15 p. d'argent. Il paraît certain, cependant, que l'argenture se fait mal avec l'amalgame d'argent : aussi, avant la découverte de l'argenture galvanique, on argentait presque toujours à la feuille et à la sausse.

ARGENT ET FER.

Ces deux métaux se combinent ensemble assez difficilement ; et, sous ce rapport, l'argent diffère de l'or, qui a une affinité assez grande pour le fer. Il paraît cependant que l'intervention du carbone ou du silicium facilite la combinaison de l'argent avec le fer, car MM. Faraday et Stodart ont obtenu des aciers damassés en fondant de l'acier avec 1/500 de son poids d'argent.

ESSAI D'ARGENT PAR LA COUPELLATION.

Les alliages d'argent et de cuivre peuvent être analysés par la voie sèche ou par la voie humide.

La détermination de l'argent par la voie sèche porte le nom de *coupe-llation*, parce que l'expérience se fait dans une espèce de petite coupe ou *coupelle*.

Cette opération est fondée sur la propriété que présente l'argent, d'être inoxidable et à peu près fixe à une température rouge, tandis que le cuivre s'oxide, surtout à la faveur du plomb, et passe dans la coupelle, sur laquelle l'argent, au contraire, s'arrête comme sur un filtre.

Les coupelles sont faites avec des os calcinés au contact de l'air et réduits en poudre fine. Cette cendre est mêlée avec de l'eau ; on en forme une pâte molle, qu'on comprime dans un moule, et qu'on fait ensuite dessécher. Les coupelles sont blanches, légères, poreuses et très friables ; elles peuvent absorber facilement leur propre poids de litharge.

Pour déterminer l'oxidation du cuivre et obtenir un bouton d'argent

pur, il est nécessaire d'ajouter du plomb à l'alliage. La proportion de ce métal doit augmenter avec celle du cuivre qui existe dans l'alliage. Avant de procéder à une analyse définitive, on doit donc déterminer d'une manière approximative le titre de l'alliage. Ce titre, en général, est connu d'avance à quelques millièmes près, car on sait si la matière à analyser est une monnaie, une médaille, un bijou, etc.; mais dans tous les cas, on peut déterminer provisoirement ce titre par un procédé rapide : on passe à la coupelle 0^{sr},100 d'alliage avec 1 gr. de plomb, et au bout de quelques minutes on obtient un bouton dont le poids donne, à 1 ou 2 centièmes, le titre cherché. On juge d'après cet essai préliminaire la quantité de plomb qu'il faut ajouter à l'alliage pour le coupler dans la meilleure condition possible.

L'essai se fait ordinairement sur 1 gramme d'alliage; le nombre de milligrammes qui exprime le poids du bouton de retour indique donc le titre de l'alliage en expression de millièmes. Un bouton du poids de 0^{sr},900 milligrammes représente un alliage à 900/1000.

La table suivante, due à M. d'Arcet, donne les quantités de plomb nécessaires pour passer à la coupelle les différents alliages de cuivre et d'argent.

Tableau des quantités de plomb nécessaires pour faire les essais d'argent.

Titres de l'argent.	Plomb nécessaire à l'affinage d'un gramme d'alliage.
Argent à 1000	0 ^{sr} ,3
— 950	3
— 900	7
— 800	10
— 700	12
— 600	14
— 500	} 16 à 17 gr.
— 400	
— 300	
— 200	
— 100	
Cuivre pur.	

Supposons qu'on ait à faire l'analyse d'un alliage au titre approximatif de 900 millièmes, d'une monnaie, par exemple; on pèse la quantité de plomb indiquée dans le tableau, qui est de 7 gr. On porte ce métal dans une des coupelles qui sont rangées dans la moufle, et que l'on a chauffées à une température d'un rouge vif (Voir le fourneau de coupelle, pl. 23, fig. 6, 7, 8 et 9). Lorsque le plomb est fondu et découvert, c'est-à-dire lorsqu'il est devenu brillant, on introduit dans la coupelle, avec une pincette légère et élastique, un gramme d'alliage enveloppé dans un petit morceau de papier ou dans une feuille de plomb; il entre bientôt en

fusion, et la petite masse liquide dont la surface est d'abord à peu près plane, devient peu à peu convexe; elle se recouvre de gouttelettes, d'apparence oléagineuse, qui sont produites par de l'oxide de plomb fondu; ces gouttelettes sont rapidement absorbées par la coupelle et remplacées aussitôt par d'autres. Des fumées s'élèvent de la surface du liquide, serpentent dans l'intérieur de la moufle, et sortent bientôt pour se répandre en dehors.

Cette fumée est produite par de la vapeur de plomb qui brûle au contact de l'air. A mesure que l'*œuvre* s'arrondit, les points brillants sont agités d'un mouvement plus rapide. Lorsqu'on juge que le volume de l'alliage a été réduit à peu près aux $\frac{2}{3}$, on rapproche la coupelle du bord de la moufle; les points brillants disparaissent bientôt, et sont remplacés par des *bandes* irisées, qui sont produites par des couches très minces d'oxide de plomb.

On rapproche la coupelle du bord de la moufle, parce qu'à ce moment une haute température serait nuisible. Le bouton se fixe et devient terne; il se *voile*; puis tout d'un coup il jette une vive lumière, on dit alors qu'il a produit l'*éclair*; il redevient aussitôt terne et se solidifie.

Si ce refroidissement avait lieu trop rapidement, l'essai *rocherait*, et il se produirait au-dessus du bouton une sorte de *végétation*.

Il ne reste plus qu'à enlever le bouton, à le brosser et à le peser.

On juge que l'essai est bon quand le bouton est peu adhérent au bassin de la coupelle, que sa surface extérieure est nette, grenue, d'un blanc mat, et que sa surface supérieure est brillante, bien bombée, sans aucune dépression ni saillie.

Le bouton a été trop chauffé, quand il présente une dépression ou une végétation; il a été trop peu chauffé, quand il adhère fortement à la coupelle, que sa surface est terne, et son pourtour tranchant et à vive arête. Toutefois l'adhérence du bouton et son aplatissement peuvent aussi indiquer un défaut de plomb.

Il faut de grandes précautions et beaucoup d'habitude pour apprécier le titre d'un alliage d'argent par la coupellation. L'exactitude de l'opération est subordonnée à la température du fourneau. Trop de chaleur détermine une perte considérable d'argent par volatilisation et par imbibition dans la coupelle. Si la température est trop basse, il reste du plomb et du cuivre dans l'argent.

Tillet, membre de l'ancienne Académie des sciences et collaborateur de Lavoisier, a fait sur la coupellation des expériences nombreuses, dont nous allons rapporter les principaux résultats :

1° La coupellation accuse de quelques millièmes trop bas le titre des alliages d'argent.

2° La perte provient de la volatilisation de l'argent et de son imbibition dans la coupelle.

3° Le bouton n'est pas de l'argent pur; il contient du plomb et du cuivre. En effet, l'analyse par la voie humide indique dans le bouton d'essai un titre compris entre 992 et 998 millièmes. Ce titre peut être évalué, en moyenne, à 996 millièmes. Les boutons d'essai contiennent donc 4 millièmes de métaux étrangers.

4° On observe une diminution du poids du même bouton par chaque nouvelle coupellation.

5° La diminution de poids du bouton cesse d'augmenter avec la proportion de plomb, lorsque le poids de ce dernier métal est à peu près 30 fois plus considérable que celui de l'argent; dans la coupellation, la perte d'argent est donc nulle pendant tout le temps où le plomb est à l'argent dans le rapport de 30 : 1.

6° Il faut d'autant plus de plomb pour coupeller les alliages d'argent, que ces alliages contiennent plus de cuivre.

Cependant cette observation n'est applicable qu'aux alliages dont le titre dépasse 500 millièmes. Le cuivre qui ne contient que quelques millièmes seulement d'argent, n'exige pas plus de plomb pour être essayé à la coupelle, qu'un poids égal d'un alliage à 500 millièmes. (V. le tableau des quantités de plomb employées à la coupellation des alliages d'argent et de cuivre.)

M. d'Arcet a confirmé et étendu les expériences de Tillet.

M. Chaudet a vérifié, de son côté, l'exactitude des résultats signalés en 1727 par Dufay, sur la propriété que présente le bismuth de pouvoir servir, comme le plomb, à la coupellation, et il a dressé une table indiquant les meilleures proportions de bismuth qu'il faudrait employer pour affiner l'argent à divers titres. Ces recherches n'ont reçu jusqu'à présent aucune application.

M. Levol, dans un travail sur les phénomènes de l'*éclair* et du *rochage*, a fait connaître plusieurs faits qui intéressent l'art de l'essayeur. Il a constaté qu'une partie du cuivre provenant des alliages passés à la coupellation, se retrouvait dans les coupelles à l'état de protoxide; comme il est nécessaire que les oxides soient liquéfiés pour pénétrer dans l'intérieur des coupelles, et que les oxides infusibles, tels que ceux d'étain, de zinc, de nickel, etc., restent entièrement à leur surface, M. Levol pense que le cuivre ne pénètre pas dans la coupelle à l'état de bi-oxide de cuivre qui est réfractaire, mais à l'état de protoxide.

On admettait généralement que le phénomène de l'*éclair* étant dû au dégagement de chaleur produit au moment où l'argent passe de l'état liquide à l'état solide; mais on pouvait objecter à cette interprétation, que l'*éclair* cesse de se montrer dans des alliages élevés en titre, et que d'ailleurs la solidification du bouton ne coïncide pas toujours avec l'*éclair*.

M. Levol a expliqué d'une manière beaucoup plus satisfaisante le phé-

phénomène de l'éclair en admettant que l'argent, en passant à l'état solide, abandonne l'oxygène qu'il tenait en dissolution, et que ce gaz est subitement absorbé par le protoxide de cuivre contenu dans la coupelle sur laquelle repose l'argent. C'est au changement d'état de l'oxygène qui abandonne un liquide pour se fixer sur un corps solide, et à l'action chimique qui l'accompagne, que M. Levol attribue le dégagement de chaleur, et par suite la lumière qui constitue l'éclair.

Si l'essai de l'argent fin ne donne pas lieu à une émission subite de lumière, c'est que l'oxygène dissous par le métal en fusion ne trouve pas de protoxide de cuivre qui puisse l'absorber, et qu'il se dégage sous forme gazeuse dans l'atmosphère; dans ce cas, au lieu de produire de la chaleur, l'oxygène doit en absorber au bouton.

Le rochage est produit par l'oxygène qui se dégage de l'argent au moment de la solidification de ce métal, et qui projette une certaine quantité de la masse liquide.

L'or n'empêche pas la dissolution de l'oxygène dans l'argent fondu; aussi un alliage formé par ces deux métaux peut-il rocher, même quand la proportion de l'or atteint le quart de celle de l'argent.

Les alliages d'or et d'argent subissent une espèce de liquation au moment du rochage. D'après M. Levol, un alliage dont la partie projetée contenait 98 d'or et 902 d'argent, présentait dans la partie non soulevée 137 d'or et 863 d'argent. Il résulte des expériences nombreuses de ce chimiste que, quel que soit le titre d'un alliage, les parties projetées par le rochage contiennent toujours moins d'or que les autres.

Pour diminuer autant que possible les chances d'erreur que présente la coupellation de l'argent, on a recours soit à une table de compensation, soit à des *témoins*, c'est-à-dire à des essais faits avec des alliages d'un titre connu.

La formation d'une table de compensation absolument exacte est tout à fait impossible; elle supposerait en effet que la coupellation pourrait être faite dans des conditions que l'on reproduirait à volonté. Toutefois il est démontré qu'à certains titres correspond une perte d'argent, qu'une table dressée avec soin peut indiquer d'une manière approximative.

Nous donnons plus bas la table de compensation établie à la monnaie de Paris; elle présentera un aperçu des pertes éprouvées par les boutons d'essai passés à la coupelle dans les conditions les plus favorables.

Nous ajouterons qu'un essai ne doit rester dans la moufle que le temps nécessaire pour y être coupellé; s'il y était oublié pendant quelque temps, l'argent fondu dans un corps poreux, comme une coupelle, et exposé d'ailleurs aux courants d'air qui traversent la moufle, perdrait de son poids. Cette perte serait même plus grande que si on chauffait trop fortement l'argent, pendant un temps très court.

Table de compensation pour l'essai des matières d'argent.

Titres exacts.	Titres trouvés par la coupellation.	Pertes ou quantités de fin, à ajouter aux titres correspondants obtenus par la coupellation.
1000	998,97	1,03
950	947,50	2,50
900	896,00	4,00
850	845,85	4,15
800	795,70	4,30
750	745,48	4,52
700	695,25	4,75
650	645,29	4,71
600	595,32	4,68
550	545,32	4,68
500	495,32	4,68
400	396,05	3,95
300	297,40	2,60
200	197,47	2,53
100	99,12	0,88

Les *témoins* sont des essais que l'on exécute sur un alliage fait avec de l'argent à 1000 millièmes, et représentant d'une manière approximative le titre de l'alliage qu'on examine, et qu'on peut toujours apprécier d'une manière suffisante par une première expérience. Le témoin est passé à la coupelle à côté de l'essai auquel on doit le comparer, et on s'attache à le placer dans les mêmes conditions.

Supposons que l'on ait à faire l'analyse d'une médaille ou d'un alliage dont le titre approximatif soit de 950 millièmes; on pèsera 950 milligrammes d'argent pur, et 50 milligrammes de cuivre, et on les passera à la coupelle à côté d'un gramme d'alliage. Si, par exemple, ce *témoin* a perdu 2 milligrammes après avoir été coupellé, c'est-à-dire s'il laisse un bouton pesant 0^{sr},948, on retranchera 2 milligr. du poids du bouton obtenu avec le gramme d'alliage. Les témoins sont surtout utiles dans les cas où les alliages à analyser contiennent de l'or, du platine ou du palladium, parce que ces métaux tendent à amener une surcharge dans le bouton de retour.

En résumé, quoique la coupellation ne puisse pas être considérée comme une opération présentant une exactitude absolue, elle peut, lorsqu'elle est employée par un essayeur habile, donner une exactitude de 2 ou 3 millièmes.

La coupellation de l'argent tend à être remplacée par la voie humide; la coupellation repose en effet sur un système de compensations qui peut présenter de grands inconvénients et prêter à la fraude.

ESSAIS D'ARGENT PAR LA VOIE HUMIDE.

Nous venons de démontrer que la coupellation exécutée dans les meilleures conditions, n'accuse pas le titre véritable de l'argent, et que la volatilisation de ce métal et son absorption par les coupelles déterminaient un abaissement de titre qui s'élève à un millième environ pour l'argent fin, et à 4 ou 5 millièmes pour les alliages monétaires.

Pendant longtemps les directeurs des monnaies étaient obligés d'allier au cuivre 904 à 905 millièmes d'argent pur pour obtenir un alliage que la coupellation, seul mode d'essai légal, fit ressortir au titre de 900 millièmes. Pour répondre aux justes réclamations adressées par les directeurs des monnaies, M. Gay-Lussac proposa, en 1830, pour l'essai des matières d'argent, un procédé d'une simplicité et d'une exactitude remarquables.

Ce procédé, connu sous le nom de *voie humide de l'argent*, fut d'abord appliqué par M. Gay-Lussac au bureau de garantie de Paris, et peu de temps après M. d'Arcet le fit exécuter régulièrement au laboratoire des essais de la commission des monnaies.

Aujourd'hui le procédé de M. Gay-Lussac est généralement adopté par tous les hôtels des monnaies et par un grand nombre d'essayeurs du commerce.

La voie humide de l'argent est fondée sur la propriété que possèdent les chlorures solubles de précipiter complètement l'argent de sa dissolution azotique, sans agir sur les métaux avec lesquels le cuivre peut se trouver allié, en exceptant toutefois le mercure. L'équation, $\text{AgO}, \text{AzO}^5 + \text{MCl} = \text{MO}, \text{AzO}^5 + \text{AgCl}$, rend compte de cette précipitation : M peut être du sodium, du potassium, du calcium, du magnésium, etc., ou des mélanges de ces métaux.

Le chlorure d'argent jouit de la propriété de se rassembler lorsqu'on agite la liqueur où il s'est formé, et de se déposer rapidement en laissant le liquide parfaitement clair et transparent : on peut reconnaître alors s'il reste de l'argent dans la liqueur ou si le chlorure se trouve en excès : dans le premier cas, la dissolution se trouble par l'addition d'une goutte de chlorure ; dans le second cas, elle précipite par l'azotate d'argent.

L'analyse des alliages d'argent par une dissolution de chlorure de sodium peut être exécutée de trois manières différentes : 1° on précipite l'argent par un excès de sel marin ; le poids du chlorure d'argent obtenu indique celui de l'argent ; 2° le titre d'une dissolution de sel marin étant connu, on détermine le poids qu'il en faut prendre pour précipiter exactement l'argent contenu dans l'alliage ; 3° le titre de la dissolution de sel marin étant également connu, on détermine le volume qu'il faut en employer pour précipiter l'argent.

De ces trois méthodes, la dernière est celle dont l'exécution présente

le plus de facilité. C'est elle qui a été choisie par M. Gay-Lussac pour analyser par voie humide un alliage de cuivre et d'argent.

Avant de procéder à l'analyse d'un alliage d'argent, il faut préparer : 1° de l'argent à $\frac{1000}{1000}$, c'est-à-dire, de l'argent pur ; 2° une dissolution normale de sel marin ; 3° une dissolution décime salée ; 4° une dissolution décime d'argent.

Préparation de l'argent pur.

On dissout dans l'acide azotique du commerce l'argent monétaire ou l'argent de coupelle ; s'il laisse un résidu qui peut être de l'or, du sulfure ou du chlorure d'argent, on le sépare par décantation : la dissolution étendue d'eau est précipitée par un excès de sel marin. Le chlorure d'argent bien lavé est réduit, à une température d'un rouge vif, dans un creuset de Hesse ou de Beaufay, par 70,4 parties de craie, et 4,2 parties de charbon pour 100 parties de chlorure supposé sec ; il se forme de l'oxichlorure de calcium, de l'oxide de carbone, de l'acide carbonique et de l'argent métallique : $(\text{AgCl} + 2(\text{CaO}, \text{CO}^2) + \text{C} = (\text{CaCl}, \text{CaO}) + \text{CO} + 2\text{CO}^2 + \text{Ag})$.

L'argent réduit occupe le fond du creuset ; on le détache de l'oxichlorure de calcium, on le lave, on le redissout dans l'acide azotique pur, on le précipite une seconde fois par le sel marin, et on décompose de nouveau le chlorure d'argent par la craie et le charbon. L'argent est alors parfaitement pur. On le réduit en lames ou en grenailles pour le dissoudre avec plus de facilité dans l'acide azotique.

Préparation de la dissolution normale de sel marin.

On donne le nom de *dissolution normale de sel marin* à une dissolution de sel marin dont un décilitre, à la température de + 15°, précipite exactement un gramme d'argent pur. Pour obtenir cette liqueur normale, il faudrait dissoudre 5^{gr},414 de chlorure de sodium pur dans l'eau distillée, de manière à ce que le volume du liquide occupât un litre à la température de + 15° ; mais il est plus simple de préparer la liqueur normale avec le sel marin du commerce.

On dissout 2 ou 300 gr. de sel marin ordinaire dans deux litres environ d'eau commune, et on filtre la dissolution : on en évapore quelques grammes pour apprécier la quantité de sel qu'elle contient : on étend cette liqueur de la quantité d'eau qu'indiquerait le calcul en supposant que le sel fût pur : on précipite un gramme d'argent pur dissous dans l'acide azotique, par un décilitre de la liqueur salée ; comme cette dissolution est trop faible, puisque le sel marin n'est pas pur, on achève la précipitation avec un certain nombre de centimètres cubes de liqueur salée décime dont la composition est connue. On note le volume de cette dissolution qui en a été employé pour terminer la précipitation de l'ar-

gent, et on calcule combien on doit ajouter de liqueur salée à la première dissolution, pour la transformer en liqueur normale. Un second essai, avec un nouveau gramme d'argent, donne une approximation déjà très grande, et un troisième permet d'amener la dissolution salée au titre normal.

D'ailleurs, il n'est pas nécessaire qu'un décilitre de cette dissolution précipite très exactement un gramme d'argent pur ; il suffit qu'elle se rapproche beaucoup de cet état, et que l'on connaisse rigoureusement la quantité d'argent qu'elle peut précipiter.

Préparation de la liqueur décime salée.

On verse un décilitre de liqueur normale dans un vase de la capacité d'un litre qu'on achève de remplir avec de l'eau distillée.

Il est évident qu'un litre de liqueur décime peut précipiter un gramme d'argent, et que la millième partie ou un centimètre cube de la même liqueur précipite exactement la millième partie d'un gramme ou un milligramme de ce métal.

Préparation de la liqueur décime d'argent.

On dissout un gramme d'argent à $\frac{1000}{1600}$ dans 5 ou 6 grammes d'acide azotique pur, et on étend la dissolution d'eau distillée, de manière à obtenir exactement un litre de liqueur.

La liqueur décime d'argent et la liqueur décime salée sont préparés de telle manière, que lorsqu'on les mêle à volumes égaux, il ne reste plus dans la liqueur d'azotate d'argent, ni de sel marin, mais seulement de l'azotate de soude et du chlorure d'argent, comme l'indique l'équation suivante : $\text{AgO}, \text{AzO}^5 + \text{NaCl} = \text{NaO}, \text{AzO}^5 + \text{AgCl}$.

ESSAI D'UN ALLIAGE DE CUIVRE ET D'ARGENT.

La pipette d'un décilitre qui sert dans les laboratoires où l'on analyse journellement des alliages d'argent est fixée dans une position verticale, et communique avec un réservoir en cuivre étamé rempli avec la dissolution normale (pl. 23, fig. 10). Le liquide qui en tombe d'un jet continu représente 100 centimètres cubes. Pour les essais qui ne se reproduisent pas souvent, la mesure peut se faire en aspirant avec la bouche la liqueur salée, dont on remplit la pipette; on la ferme avec le doigt; on rend lentement l'air jusqu'à ce que la surface du liquide se confonde avec un trait tracé sur la pipette, et l'on reçoit dans le flacon où l'alliage a été dissous toute la liqueur qui tombe d'un jet continu.

Comme on se sert toujours de la même pipette, et que, sauf une légère correction nécessitée par les variations de température, elle contient une quantité de sel propre à précipiter 1 gramme d'argent, la première condition à remplir dans les essais par la voie humide est d'opérer sur une quantité d'alliage contenant approximativement

1 gramme d'argent. Lorsqu'on ne connaît pas ce titre d'une manière suffisamment rapprochée, on le détermine soit par la coupellation, soit en procédant par voie de tâtonnement avec des liqueurs salées normales ou décimes, mesurées, par exemple, dans des pipettes de 1 ou de 2 centilitres.

Le titre étant approximé, on procède de la manière suivante à l'analyse de l'alliage. Nous supposons que l'on ait à apprécier le titre exact d'une pièce de monnaie : on en prend une quantité représentant à peu près 1 gramme ; si on admet que la pièce est à la limite légale inférieure, c'est-à-dire à $\frac{897}{1000}$, on trouve, à l'aide de la proportion suivante, la quantité qu'il faut prendre de cet alliage pour opérer sur 1 gramme d'argent :

$$897 : 1000 :: 1000 : x$$

$$x = 1,115.$$

On pèse donc 1^{sr},115 de cet alliage, on l'introduit dans un flacon à l'émeri de 2 décilitres environ ; on le dissout au bain-marie dans 5 ou 6 centimètres cubes d'acide azotique pur à 32° B ; on chasse avec un soufflet terminé par un tube de verre les vapeurs nitreuses dont l'atmosphère du flacon est remplie, et on introduit dans le flacon, au moyen de la pipette, 100 centimètres cubes de liqueur normale.

On agite vivement le flacon pendant 2 ou 3 minutes, avec la main ou au moyen d'un agitateur (pl. 23, fig. 11), qui permet de remuer plusieurs flacons à la fois : la liqueur devient alors claire, et le précipité de chlorure d'argent tombe rapidement au fond du flacon.

On prend une petite pipette sur laquelle sont marqués deux traits, correspondant à 1 et à 2 centimètres cubes, et qui est graduée comme celle d'un décilitre, de telle sorte qu'il ne faut compter que le liquide qui tombe d'un jet continu. La goutte que la capillarité retient à l'extrémité effilée de la pipette n'est pas comprise dans la graduation, ainsi que la quantité de liquide qui mouille la paroi du verre. Cette graduation permet de multiplier les mesures des liqueurs titrées sans qu'il soit utile de laver et de sécher les pipettes après chaque opération.

La liqueur étant éclaircie par l'agitation, on mesure un centimètre cube de liqueur salée décime dans la petite pipette, et on la laisse tomber dans le flacon où l'on a déjà introduit un décilitre de liqueur normale salée. S'il reste encore de l'argent à précipiter, on le reconnaît au nuage blanc qui se forme dans la liqueur ; on agite de nouveau et on verse dans la liqueur éclaircie un second centimètre cube de dissolution décime.

Supposons qu'après avoir ajouté trois centimètres cubes de liqueur décime, et avoir observé trois fois un nuage blanc, l'addition d'un quatrième centimètre cube ne produise plus de précipité ; il est évident que ce quatrième centimètre cube, n'ayant déterminé aucun trouble, ne doit pas être compté ; le troisième a formé un précipité ; mais a-t-il été

employé entièrement ou seulement en partie? quelle est la fraction qui a servi? Cette question ne pouvant être décidée, on admet que la moitié seulement du troisième centimètre cube de liqueur décime a été utile; l'erreur résultant de cette mesure arbitraire ne s'élèvera pas au-delà d'un demi-millième, puisque un centimètre cube de liqueur décime de sel marin correspond à 1 milligramme d'argent.

En résumé, l'argent contenu dans 4,115 d'alliage a été précipité : 1° par un décilitre de liqueur normale qui représente 1 gramme d'argent pur; 2° par 2,5 centimètres cubes de liqueur décime salée représentant 2,5 milligrammes d'argent. La quantité d'alliage soumise à l'analyse contient donc $1^{\text{sr}},000 + 0^{\text{sr}},0025 = 1,0025$ d'argent. Pour avoir le titre de l'alliage, on pose donc la proportion suivante :

$$4,115 : 1,0025 :: 1000 : x$$

$$x = 0,899.$$

La pièce de monnaie était donc au titre de $\frac{899}{1000}$.

Nous avons vu que les liqueurs décimes de sel marin et d'argent se détruisent lorsqu'on les mêle à volume égal. Si l'alliage, essayé sous le poids indiqué ci-dessus, après avoir été précipité par un décilitre de liqueur normale, ne se troublait pas avec un millième de liqueur décime de sel marin, on neutraliserait d'abord ce millième par un centimètre cube de liqueur décime d'argent.

La liqueur éclaircie par l'agitation se trouverait ainsi ramenée à ce qu'elle était après son mélange avec le décilitre de liqueur normale. On y introduirait successivement autant de centimètres cubes de liqueur décime d'argent qu'il en faudrait pour arriver à n'avoir plus de nuage. Supposons qu'il ait fallu employer 4 centimètres cubes de liqueur décime d'azotate d'argent, le dernier centimètre cube n'ayant pas servi, on l'efface, et l'on prend la moitié du troisième. Les $4^{\text{sr}},115$ d'alliage doivent donc contenir $1,000 - 0,0025$ d'argent, ou $0^{\text{sr}},9975$; pour avoir le titre de l'alliage, on établira la proportion suivante :

$$4,115 : 0,9975 :: 1000 : x$$

$$x = 0,8946.$$

Une pareille monnaie serait hors des limites légales, puisque son titre serait de 894 millièmes.

Nous avons supposé que la liqueur normale salée pouvait toujours précipiter exactement un gramme d'argent par décilitre; mais nous n'avons pas tenu compte des variations de température qui amènent une augmentation ou une diminution de volume du liquide, et conséquemment un affaiblissement ou une concentration de la liqueur normale.

Ces dilatations ou ces contractions correspondent à des changements dans le titre de la liqueur salée, dont les coefficients se trouvent indiqués dans une table dressée par M. Gay-Lussac. Toutefois, il est préférable d'examiner l'état de la liqueur normale lorsqu'on se propose de

faire un essai. A cet effet, on dissout dans l'acide azotique 1 gramme d'argent à 1000 millièmes qu'on précipite par 1 décilitre de liqueur normale, et on examine ensuite l'état de la liqueur en procédant avec le sel marin décime ou avec l'azotate d'argent, comme s'il s'agissait d'une analyse. Supposons que la température s'étant élevée, et que la liqueur normale de sel marin s'étant trouvée trop faible, on ait besoin, pour achever la précipitation, d'un demi-centimètre cube de dissolution décime salée; c'est que la liqueur normale est trop faible d'un demi-millième. Si au contraire il fallait, indépendamment de la liqueur normale, pour précipiter complètement le gramme d'argent fin, un millième de dissolution décime d'argent; c'est que la liqueur normale serait trop forte d'un millième, puisqu'elle aurait pu précipiter $1^{\text{er}},000 + 0^{\text{e}},001$ d'argent. Dans le premier cas, il faudrait retrancher un demi-millième de tous les titres; dans le deuxième, il faudrait les élever d'un millième.

Des divers métaux qui accompagnent l'argent dans les alliages du commerce, le mercure est le seul qui s'oppose à leur analyse par la voie humide; il absorbe une certaine quantité de chlore, et le titre que l'on obtient est donc toujours trop élevé.

Lorsque le mercure se rencontre dans les lingots d'argent, il est toujours facile de reconnaître sa présence; le mercure empêche en effet le chlorure d'argent de se colorer à la lumière, et s'oppose aussi à l'éclaircissement des liqueurs. Si la proportion est au-dessous d'un millième, le mercure peut être constaté en dissolvant quelques grammes de l'alliage dans l'acide azotique, et en versant dans la dissolution une quantité de sel marin qui se trouve en proportion insuffisante pour précipiter tout l'argent. Le mercure se précipite et se concentre dans les premières portions de chlorure d'argent qui ne se colore plus sous l'influence de la lumière.

M. Levol a donné le moyen d'éviter les inconvénients qui résultent de la présence du mercure dans les essais d'argent par la voie humide.

La prise d'essai étant dissoute à la manière ordinaire dans l'acide azotique, on y verse successivement 25 centimètres cubes d'ammoniaque caustique, et un décilitre de liqueur normale; puis on sursature l'excès d'ammoniaque par 20 centimètres cubes d'acide acétique, et l'on continue l'opération comme de coutume.

M. Gay-Lussac a vérifié l'exactitude des résultats annoncés par M. Levol, et a démontré que l'acétate de soude peut être substitué à l'ammoniaque et à l'acide acétique. Il est à supposer que lorsqu'une liqueur où l'on précipite l'argent contient, au lieu d'acide azotique libre, de l'acide acétique, le mercure n'agit plus sur les chlorures alcalins, et sa présence cesse d'être nuisible dans les essais par voie humide.

Lorsqu'on sait d'avance qu'un alliage d'argent contient du mercure, il est plus simple d'ajouter à la dissolution azotique de l'acétate de soude, comme le recommande M. Gay-Lussac; mais quand on a reconnu la

présence du mercure seulement au moment où l'on exécute l'analyse de l'alliage, l'emploi de l'ammoniaque caustique et de l'acide acétique donne encore un résultat exact dans le cas où l'on se trouverait dans l'impossibilité, faute de matière, de répéter l'analyse de l'alliage.

Il arrive quelquefois que l'argent est mêlé à du sulfure d'argent ; ce composé, bien que dissous dans une proportion considérable de métal, résiste à l'action de l'acide azotique.

Il est toujours facile de reconnaître la présence du sulfure d'argent, parce qu'au moment de la dissolution de l'alliage dans l'acide azotique, le résidu ne se dépose pas en flocons noirs, volumineux, comme l'or, mais se divise en un précipité brun, grisâtre, fin, difficile à rassembler. Il faut alors ajouter à la dissolution azotique de l'alliage, 8 ou 10 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré, et maintenir ce mélange pendant environ un quart d'heure dans un bain-marie d'eau bouillante : le sulfure d'argent entre peu à peu en dissolution, et l'analyse se fait à la manière ordinaire.

Les lingots d'argent contiennent quelquefois du palladium ou du nickel. Ces métaux donnent, en se dissolvant dans l'acide azotique, des dissolutions colorées, mais leur présence n'altère en rien l'exactitude des essais par voie humide.

ESSAI A LA GOUTTE.

Nous avons dit que les lingots à bas titre n'étaient pas homogènes, et que les liquations qui se produisent même dans des alliages très riches en argent, amenaient des variations de titres qui pouvaient s'élever jusqu'à 100 millièmes. Ainsi, dans les lingots dont le titre est à 500 millièmes environ, les parties supérieures contiennent souvent 30, 40 et 50 millièmes d'argent de plus que les parties centrales. Ces sortes d'alliages ne peuvent donc être analysés avec exactitude sans une prise d'essai particulière. Il faut les fondre dans un creuset de terre surmonté de son couvercle, et en présence d'une petite quantité de charbon en poudre pour empêcher le cuivre de s'oxyder ; on brasse la masse liquide avec une tige en fer recouverte d'un lut de terre et terminée en forme de cuillère, et l'on prend une petite quantité d'alliage qu'on réduit en grenaille en la coulant dans de l'eau. Ces petites grenailles représentent la composition moyenne de l'alliage, et on les analyse à la manière ordinaire. Cette prise d'essai a reçu le nom d'*essai à la goutte*.

FABRICATION DES MONNAIES ET DES MÉDAILLES.

La fabrication des monnaies comprend deux séries d'opérations bien distinctes :

1° La fusion des métaux, la coulée de l'alliage, le laminage, le découpage, l'ajustage, les recuits, le machinage et le blanchiment;

2° Le frappage des pièces.

L'argent qui sert à la fabrication des monnaies provient pour la plus grande partie des ateliers d'affinage. Cependant on convertit aussi en espèces monétaires les piastres américaines qui ne sont pas aurifères.

Après avoir déterminé le titre des lingots d'argent, et calculé la quantité de cuivre qu'il faut ajouter à ces lingots pour obtenir un alliage au titre de $\frac{900}{1000}$, on introduit l'argent et le cuivre dans un grand creuset de fer forgé qui peut contenir 800 k. d'alliage.

Ce creuset est chauffé avec du bois bien sec, et porté à une température d'un rouge vif.

Les matières recouvertes de poussier de charbon entrent peu à peu en fusion; on les brasse à plusieurs reprises avec un instrument en fer enduit de terre à poêle.

Lorsque cette masse est bien mêlée et suffisamment chaude, on en prend, avec une cuillère en fer, une goutte, c'est-à-dire une petite quantité, qu'on coule dans une très petite lingotière.

On soumet immédiatement à l'essai ce petit lingot dont le poids est de 15 à 25 grammes, et l'on corrige, s'il y a lieu, le titre de la masse entière contenue dans le creuset, en y ajoutant, soit du cuivre, soit de l'argent fin, ou un alliage d'une composition connue.

Lorsque la masse a été portée à une température convenable, et qu'elle est homogène, on procède à la coulée. On puise dans le creuset la matière liquide avec des *poches en fer*, qui sont des espèces de grandes cuillères, couvertes de terre argileuse, avec lesquelles on remplit les lingotières.

Chaque lingotière se compose de deux mâchoires en fonte très épaisse, qui sont mobiles, et se joignent ou s'écartent à volonté; l'une de ces mâchoires porte deux canaux, longs de 45 à 50 centimètres, et dont la profondeur et la largeur varient avec les pièces que l'on veut fabriquer.

Le poids des lames destinées à être converties en pièces de 5 francs est d'environ 1 kil.

Depuis quelque temps on a essayé, avec succès, de couler des lames plus épaisses du poids de 1500 gr., et M. Dierickx, directeur de la Monnaie de Paris, a imaginé un système de coulage fort ingénieux, à l'aide duquel un seul ouvrier peut tour à tour ouvrir et fermer quatre séries de lingotières, formant un ensemble de 12 lingotières; de sorte qu'en moins d'une heure et demie, les 800 kil. d'alliage monétaire sont coulés en lames.

Les lames portent des barbes ou toiles qu'on enlève rapidement avec une cisaille circulaire ou ébarboir.

Les lames ébarbées sont réunies en paquets et recuites au rouge sombre pendant 15 à 20 minutes, dans un four à sole tournante, disposé de ma-

nière à y laisser entrer le moins d'air possible. Ces lames étant retirées du four et refroidies, on les passe plusieurs fois au laminoir; et quand elles commencent à devenir raides et élastiques, on les recuit une seconde fois.

Après ce double recuit et un grand nombre de passes au laminoir, les lames, dont la longueur a plus que triplé sans que leur largeur se soit sensiblement accrue, ont acquis une épaisseur convenable.

On les soumet à l'action d'un emporte-pièce ou *découpoir*, et on les débite en flans. Ces flans sont pesés un à un, *grattés* avec un instrument particulier lorsqu'ils sont trop lourds, pesés de nouveau, et soumis au machinage.

L'opération du machinage, qui consiste à relever les bords des flans, a surtout pour but de faire mieux ressortir la bordure des pièces au monnayage.

Les flans machinés doivent subir, avant d'être frappés, un nouveau recuit. Pendant qu'ils sont rouges, on les immerge dans un vase contenant un mélange d'eau et d'acide sulfurique, marquant 5 degrés à l'aréomètre. Cette eau acidulée enlève le cuivre oxidé de la surface des flans, et met à nu l'argent presque pur qui est alors d'un blanc mat.

Les flans, lavés à plusieurs reprises, et desséchés dans une bassine en cuivre, à double fond, où l'on fait circuler de la vapeur d'eau, n'ont plus à subir qu'une opération qui a pour but de leur donner l'empreinte.

Les flans sont convertis en pièces de monnaies par l'empreinte qu'ils reçoivent, soit par la percussion avec des *balanciers*, soit par la pression à l'aide des presses monétaires. Sur l'un ou sur l'autre de ces instruments, sont montés des coins et une virole pleine ou brisée qui se divise en trois morceaux, suivant les espèces qu'on fabrique; ces coins et ces viroles sont disposés de manière à donner, d'un seul et même coup, les empreintes des surfaces et de la tranche de chaque pièce.

Les pièces, après avoir reçu les empreintes, peuvent être rejetées et rapportées à la fonte pour trois causes qui sont :

1° Le défaut de titre, quand la tolérance est dépassée, c'est-à-dire, quand l'argent ou l'or ne sont pas compris dans les limites légales;

2° L'inégalité des poids entre les pièces, quoique sur une pesée de 20 kil. la tolérance du poids ait été trouvée dans les limites;

3° Le défaut de pureté des surfaces, les empreintes imparfaites, etc.

Les presses monétaires, établies à la Monnaie de Paris par M. Thonnelier, ont complètement remplacé les anciens balanciers beaucoup moins parfaits sous tous les rapports.

Cinq de ces nouvelles presses, employées au monnayage des pièces de 5 fr., peuvent produire 5 à 600,000 fr. par jour. C'est à peu près la quantité de monnaie que l'on fabrique.

Les presses monétaires peuvent au besoin fabriquer :

ARGENTURE DES GLACES.

Pièces de 5 francs	50 à 55	pièces par minute.
— 2 —	55 à 60	—
— 1 —	60 à 65	—
— 50 centimes	65 à 70	—
— 25 —	70 à 80	—

dans la pratique, on peut dire que chaque presse fournit environ 20,000 pièces par journée de 10 heures.

La fabrication des flans destinés aux médailles ne diffère pas de celle des flans monétaires; seulement les flans destinés aux médailles ne sont pas machinés; ils ne sont pas non plus pesés avec le même soin que les flans monétaires, parce qu'ils doivent nécessairement perdre de leur poids pendant le cours de la frappe, et qu'il n'est pas possible d'apprécier d'avance cette perte.

Quelquefois on coule les médailles et on les achève avec le balancier. Cette pratique est surtout usitée pour les médailles dont le relief est considérable.

La fabrication des médailles n'est point soumise, comme celle des monnaies, à des règles fixes et déterminées par une loi, relativement à leur épaisseur, au diamètre et au relief, ou à la forme des coins qui servent à les frapper; aussi la presse monétaire n'a-t-elle pu être substituée au balancier pour la frappe des médailles.

Les médailles reçoivent un nombre de coups de balancier, et subissent une quantité de recuits qui sont subordonnés au relief de la gravure, au diamètre des médailles et à la dureté des métaux dont elles se composent.

Elles reçoivent, suivant leur diamètre, un, deux ou trois coups avant d'être recuites; cette opération est recommencée autant de fois qu'il est nécessaire pour obtenir des gravures parfaitement pures.

Avant d'être soumises au dernier coup de balancier, les médailles d'argent sont blanchies avec le plus grand soin par le même procédé que les flans monétaires; les médailles de bronze et de cuivre sont *potinées*.

ARGENTURE DES GLACES.

Un grand nombre de matières organiques décomposent les sels d'argent, et en séparent ce métal en couches brillantes qui adhèrent fortement au verre. M. Liebig a depuis longtemps constaté cette propriété dans l'aldéhyde.

M. Drayton, chimiste anglais, a le premier essayé de déposer sur les glaces une couche d'argent métallique qui peut remplacer l'amalgame d'étain dont on se sert dans l'étamage des glaces.

Dans ces dernières années, on a établi à Paris une usine qui a livré au commerce des glaces argentées de la plus grande beauté.

L'opération s'exécute de la manière suivante : On dissout dans 80 gr. d'eau distillée 40 gr. d'azotate d'argent pur et neutre. On y ajoute :

1° 5 gr. d'une liqueur faite avec 25 p. d'eau distillée; 10 p. de sous-carbonate d'ammoniaque, et 10 p. d'ammoniaque à 13 degrés de l'aéromètre;

2° 2 gr. d'ammoniaque à 13°.

3° 120 gr. d'alcool à 36°.

On abandonne cette liqueur à elle-même, pour qu'elle s'éclaircisse. Après l'avoir décantée ou filtrée, on y verse une goutte d'*esprit de cassia* par gramme de liqueur. (On donne le nom d'*esprit de cassia* à un mélange de parties égales d'alcool à 36°, et d'huile essentielle de *laurus cassia*.) On agite le mélange et on le filtre au bout de quelques heures. Avant de le mettre en contact avec la glace à argenter, on y ajoute 1/78 d'*esprit de girofle* (dissolution de 100 p. d'essence de girofle dans 300 parties d'alcool à 36°).

La glace que l'on veut argenter doit avoir été préalablement nettoyée avec de la cendre, lavée et séchée à 35 ou 36°.

On applique alors sur la glace le mélange précédent, que l'on chauffe à 40° environ.

Il se fait une précipitation d'argent; et après deux ou trois heures, le dépôt métallique est suffisamment épais : on décante la liqueur qui sert à de nouvelles opérations.

Le dépôt d'argent est lavé et séché, et on le recouvre d'un vernis.

MINÉRAUX D'ARGENT.

Argent natif.	Tellurures aurifères.
Sulfure d'argent.	Arséniure.
Sulfure d'argent combiné aux sulfures de cuivre, d'antimoine, d'arsenic, de plomb, de bismuth.	Carbonate.
Séléniure.	Chlorure.
Séléniure cuivreux.	Iodure.
Tellurure simple.	Antimoniures.
	Amalgame.
	Aurure.

L'argent se trouve en outre mélangé en très petite proportion, soit à l'état métallique, soit à l'état de sulfure, dans un grand nombre de minéraux qui sont : les pyrites arsenicales, le mispickel, les cuivres gris, le bismuth et le mercure natifs, la galène, le séléniure de plomb, et plus rarement le cuivre pyriteux, le sulfure d'antimoine et la blende.

Les minerais d'argent appartiennent en général aux terrains anciens. On les trouve en filons dans le gneiss, les schistes micacés, les schistes argileux, les calcaires intermédiaires et les porphyres : ils existent aussi en masses considérables dans les bancs calcaires.

L'argent se rencontre souvent à l'état natif; il peut être cristallisé en cubes ou en octaèdres; il se trouve aussi en fibres contournés en dendrites ou en grains de grosseur très variable; on cite des masses d'argent natif qui pèsent jusqu'à 100 kil.: il n'est pas démontré cependant que ces masses soient formées par de l'argent pur. L'argent natif contient toujours un peu de fer, de cuivre, ou d'or.

Les espèces minérales qui forment principalement la base de l'extraction de l'argent sont le sulfure d'argent, le sulfo-antimoniure d'argent, l'antimoniure d'argent et le chlorure d'argent.

La France possède des mines d'argent. On cite principalement celles de Sainte-Marie-aux-Mines, dans les Vosges, qui sont formées par des filons de cuivre sulfuré gris argentifère; celles d'Allemont, dans le département de l'Isère.

Les principales mines d'argent de l'Europe sont celles de Saxe, de Bohême, de Hongrie et de la Transylvanie.

En Norwége, on cite celle de Kongsberg, qui contient principalement de l'argent natif. L'Espagne, la Sibérie, possèdent plusieurs mines d'argent.

Les mines d'argent les plus abondantes sont celles du Nouveau-Monde.

MÉTALLURGIE DE L'ARGENT.

Parmi les différentes exploitations de l'argent, il faut distinguer celles dans lesquelles l'extraction de ce métal est accessoire, et celles où l'extraction de l'argent forme l'objet principal.

Les minerais qui fournissent accessoirement l'argent sont les sulfures de plomb argentifères et les cuivres pyriteux argentifères; on les nomme alors mines de plomb ou de cuivre argentifères.

Les principes sur lesquels repose l'extraction de l'argent - sont assez simples et peuvent être énoncés en quelques mots :

1° Le procédé d'*amalgamation* a pour objet d'isoler l'argent à l'état métallique, de le combiner au mercure et de former un amalgame qui, étant liquide à la température ordinaire et très lourd, peut se séparer facilement de la masse sans qu'il soit utile de la chauffer. On obtient ensuite l'argent en distillant l'amalgame;

2° Dans le procédé de *coupeellation*, on concentre l'argent dans le plomb, et l'on forme ainsi un alliage qui, par l'oxidation, donne naissance à de la litharge qui s'écoule et à de l'argent pur qui reste.

PROCÉDÉ D'AMALGAMATION.

Il existe deux méthodes d'amalgamation très différentes: l'une est suivie en Europe, principalement à Freyberg; l'autre est employée en Amérique.

AMALGAMATION DE FREYBERG.

Le minerai que l'on exploite à Freyberg contient du sulfure d'argent disséminé dans une grande quantité de pyrite de fer, d'autres sulfures, et de gangue saline ou terreuse. On mélange les minerais de telle façon qu'ils contiennent environ 2 millièmes et demi au plus d'argent, et 35 p. 100 de sulfure de fer.

Le mélange une fois préparé a, d'après M. Berthier, la composition suivante :

Quartz et sulfate de barite.	27,8
Carbonate de chaux.	5,0
Carbonate de magnésie	3,0
Carbonate de fer	4,5
Carbonate de cuivre	1,2
Carbonate de plomb.	4,0
Bisulfure de fer.	28,5
Mispickel.	19,8
Argent.	0,2

L'argent se trouve dans le minerai à l'état de sulfure; dans cet état, il ne produirait pas d'amalgame; il est indispensable de le transformer en chlorure. On mélange intimement le minerai avec un dixième de sel marin, et l'on soumet le mélange au grillage dans un four à réverbère; la plus grande partie de l'argent se convertit alors en chlorure, et il se forme en outre des sulfates de soude, de fer, de cuivre, de chaux, de magnésie, de plomb, des chlorures de fer, de cuivre, de l'oxide de fer, des acides arsénieux, sulfureux, etc.

Après le grillage, le minerai est passé au crible et réduit en poudre aussi fine que possible dans des moulins qui ressemblent aux moulins à farine.

La poudre est placée dans des tonneaux qui sont traversés par un axe horizontal; on l'humecte et on la met en contact avec de petites plaques de fer forgé, qui sont destinées à réduire le chlorure d'argent; on fait tourner ces tonneaux pendant une heure; on introduit dans chaque tonneau 500 kil. de minerai grillé en poudre, 150 litres d'eau et 50 kil. de fer forgé en plaquettes. Lorsque la masse a acquis une consistance convenable, on ajoute 250 kil. de mercure, et l'on fait tourner de nouveau les tonneaux pendant dix-huit heures. On remplit ensuite presque entièrement les tonnes d'eau, et on les fait tourner plus lentement pour rassembler le mercure. On retire le mercure des tonneaux, on fait arriver les boues dans un tonneau fixe à axe vertical, et on les soumet pendant vingt à vingt-deux heures à l'action d'un agitateur qui sépare les dernières parties de l'amalgame. On laisse ensuite déposer les boues, et on

retire, par concentration, le sulfate de soude contenu dans les eaux de lavage.

Comme l'amalgame contient une grande quantité de mercure en excès, on le passe au travers de sacs en toile; l'excédant de mercure s'écoule, tandis que l'amalgame reste dans les sacs. Le mercure qui s'est écoulé renferme encore de l'argent; il est mis en réserve pour une autre opération.

L'amalgame sec est formé de 82,35 de mercure et de 17,65 d'argent et d'autres métaux.

Pour retirer l'argent contenu dans l'amalgame, il suffit de le soumettre à la distillation; le mercure se volatilise et l'argent reste.

Cette opération se fait par une véritable distillation *per descensum*.

On place l'amalgame sur des plateaux circulaires en fer disposés les uns sur les autres; on recouvre le tout d'une cloche en fer qui plonge dans l'eau; on fait rougir les parois extérieures de la cloche au moyen d'un fourneau qui les entoure (pl. 23, fig. 5). Les vapeurs de mercure se condensent dans la cuve remplie d'eau. La distillation dure sept ou huit heures.

L'alliage qui provient de la distillation de l'amalgame renferme :

Argent.	69,00
Cuivre.	28,20
Plomb.	0,73
Nickel.	0,34
Arsenic.	0,40
Antimoine.	0,30
Mercure.	0,20

Pour le purifier, on le fond à trois reprises au contact de l'air, afin d'oxyder les métaux étrangers, et l'on obtient un alliage au titre de 750 millièmes, qui est livré dans cet état au commerce.

AMALGAMATION AMÉRICAINE.

Le procédé d'amalgamation américaine diffère de celui que l'on suit en Allemagne.

La description de ce procédé a été donnée d'une manière très précise par M. Boussingault.

Le minerai, bocardé d'abord à sec, est broyé ensuite avec de l'eau, jusqu'à ce qu'il ait acquis une grande finesse. Les boues métalliques que l'on obtient ainsi sont mélangées avec 2 ou 3 p. 100 de sel marin, abandonnées pendant plusieurs jours dans une grande cuve qui peut contenir jusqu'à 1200 quintaux de minerai.

On prépare le *magistral*, qui est un mélange d'oxyde de fer et de sulfate de cuivre, en grillant de la pyrite de cuivre réduite en poudre. On ajoute 1 ou 1 1/2 de magistral pour 100 parties de minerai.

On introduit dans la masse et par fraction, du mercure destiné à former l'amalgame ; la quantité de mercure varie avec la richesse du minerai ; on emploie en général six ou huit parties de mercure pour une partie d'argent à extraire.

Les matières sont divisées et mélangées par le piétinement des chevaux.

L'amalgameur observe avec soin l'aspect du mercure : si sa surface est légèrement grise, et que le métal se réunisse facilement, c'est que l'amalgamation marche bien ; si le mercure est très divisé, et qu'il présente une couleur foncée, c'est qu'on a introduit trop de magistral dans le tas que l'on nomme *tourte* ; on dit alors que la *tourte a trop chaud* ; il faut ajouter de la chaux pour la *refroidir*.

Si le mercure conserve son brillant et sa fluidité, c'est que le magistral fait défaut ; on dit que la *tourte a froid*, il faut la *réchauffer*, et l'on ajoute du magistral.

Après plusieurs jours, l'amalgame est très divisé et ressemble à de la limaille d'argent ; on introduit alors dans la masse une nouvelle quantité de mercure.

Lorsqu'on pense que l'amalgamation est terminée, on ajoute encore du mercure, on fait courir les chevaux pendant deux ou trois heures pour réunir l'amalgame ; on le lave à grande eau, on le filtre dans des sacs de coutil, comme dans le procédé allemand, et on le soumet à la distillation.

Théorie de l'amalgamation américaine.

Il est assez facile de se rendre compte de la théorie du procédé américain.

Le sulfate de cuivre, en présence du sel marin, se transforme complètement en bichlorure de cuivre ; ce sel réagit sur le sulfure d'argent, le change en chlorure d'argent en passant lui-même à l'état de sulfure de cuivre.

Le chlorure d'argent, une fois formé, se dissout dans le chlorure de sodium et produit un sel double qui est réduit facilement par le mercure.

Lorsque le magistral est en excès, il se forme trop de bichlorure de cuivre qui, réagissant sur le mercure et sur l'argent, les transforme en chlorures ; c'est pour éviter cet inconvénient que les amalgameurs ajoutent de la chaux qui décompose une partie du bichlorure de cuivre.

Dans l'amalgamation américaine la perte en mercure est considérable. M. Boussingault pense avec raison qu'on pourrait économiser le mercure en transformant d'abord tout le sulfure d'argent en chlorure par l'action du sel marin et du magistral en excès, et en ajoutant ensuite dans la *tourte*, du fer qui réduirait le chlorure d'argent ; le mercure serait alors exclusivement destiné à dissoudre l'argent réduit.

TRAITEMENT DES MINÉRAIS D'ARGENT PAR FONDAGE.

Le traitement du minerai d'argent par fondage a pour objet de préparer un alliage de plomb et d'argent, qui par la coupellation donne de l'argent pur.

Dans quelques cas les minerais sont assez riches en argent, et assez simples dans leur composition, pour qu'en les introduisant dans une coupelle qui contient du plomb en fusion, il s'opère une véritable scorification qui entraîne les matières étrangères et laisse de l'argent pur. Mais lorsque le minerai est très pauvre en argent et mélangé à une grande quantité de corps étrangers, on le fond avec de la pyrite qui par sa fusion entraîne les sulfures métalliques et tout l'argent contenu dans le minerai.

On obtient ainsi une *matte crue* argentifère et des scories qui contiennent la gangue, les oxides métalliques, etc.

La *matte crue* est grillée à plusieurs reprises pour séparer le soufre et le fer; on la fond de nouveau avec une portion de minerais riches, qui forme des scories et augmente la richesse de la *matte*.

Par une fusion avec du plomb et des fondants terreux, il se produit des *mattes* de plomb qui, grillées et fondues de nouveau avec du plomb, donnent un plomb argentifère assez riche pour pouvoir être passé à la coupelle.

Souvent, en ajoutant des matières plombeuses à chaque fonte, on obtient à chaque opération un plomb d'œuvre et une *matte*. D'autres fois on désargente partiellement les *mattes* en les brassant dans le creuset avec du plomb métallique; ce procédé constitue la *méthode par imbibition*, qui est employée principalement en Hongrie.

TRAITEMENT DU PLOMB ARGENTIFÈRE. — COUPELLATION.

La coupellation permet de retirer l'argent contenu dans le plomb d'œuvre et dans le plomb argentifère, provenant soit du fondage des minerais d'argent, soit de la liquation, soit du traitement des cendres d'orfèvres.

La coupellation a encore pour but de débarrasser le plomb, du soufre, du cuivre, du fer, de l'antimoine, de l'arsenic, qu'il contient presque toujours, et de l'amener à l'état de protoxide (litharge), dont le prix est ordinairement supérieur à celui du plomb lui-même.

Pour obtenir ce résultat, il suffit de chauffer l'alliage au rouge et de l'exposer à l'action d'un courant d'air; la litharge qui se forme étant plus légère que le plomb, se porte à la surface du bain, et s'écoule facilement, tandis que l'argent pur reste au fond de la coupelle.

Cette opération s'exécute dans un four à réverbère particulier, dont la

sole est remplacée par une vaste coupelle (pl. 33, fig. 1 et 2) ; cette coupelle qui se faisait autrefois en cendres d'os ou en cendres de bois mélangées de $\frac{1}{4}$ de chaux, se construit actuellement avec un mélange d'argile et de calcaire, ou avec de la marne. Elle doit présenter une grande résistance à l'érosion, et s'imbiber difficilement d'oxide de plomb ; il faut éviter avec soin qu'il ne se trouve dans le calcaire aucune substance réductrice qui s'opposerait à l'action oxidante de l'air.

La partie supérieure de la sole présente une échancrure qui laisse couler l'oxide de plomb fondu.

La voûte du fourneau est ordinairement mobile ; on l'enlève avec une grue pour pouvoir reconstruire la sole à chaque opération.

La voûte est d'ailleurs assez basse pour que la flamme darde constamment sur la surface du bain métallique et détermine son oxidation ; pour activer l'oxidation, on se sert d'une ou de plusieurs tuyères qui amènent un courant d'air forcé sur la surface du bain métallique.

Lorsque la coupelle est préparée, on la couvre d'un lit de paille pour empêcher le plomb de la déformer pendant le chargement ; on abaisse la voûte et l'on fait le feu peu à peu ; la fusion du plomb dure environ 18 heures.

Il se forme d'abord sur le bain une croûte épaisse de sulfure qui se grille peu à peu ; on enlève au bout de 2 ou 3 heures les parties qui sont restées solides et que l'on nomme *abzugs*. Bientôt les sulfures qui sont dissous dans le plomb s'unissent aux oxides qui se forment pendant le grillage, et produisent des oxisulfures à base de plomb, de cuivre, d'antimoine et d'arsenic.

Ces oxisulfures, que l'on nomme *abstrichs*, sont noirs et visqueux ; on les enlève avec un râble, en les épaississant toutefois avec de la brasque formée d'argile et de charbon ; ce dernier corps détermine la séparation du plomb contenu dans les *abstrichs*.

Peu à peu les *abstrichs* se décolorent, parce que les sulfures disparaissent, et après 6 ou 8 heures on obtient des premières litharges que l'on nomme *litharges sauvages*. A ce moment les fumées blanches qui s'étaient d'abord produites et qui sont dues principalement à la volatilisation des sulfates, disparaissent, et l'on peut voir distinctement des taches huileuses de litharge qui se réunissent les unes aux autres à la surface du bain et que le vent des soufflets pousse continuellement sur le devant du fourneau. L'affineur doit alors pratiquer, à l'aide d'une espèce de scie, sur le devant de la coupelle, une ouverture assez profonde pour laisser passer la litharge qui recouvre le plomb.

Lorsque la plus grande partie du plomb est oxidée, la litharge ne se forme plus que lentement ; on élève la température, et l'argent devient tout à coup très brillant ; c'est ce phénomène que l'on connaît sous le nom de l'éclair et qui indique que la coupellation est terminée,

Les produits de la coupellation sont donc l'argent, les abzugs, les abstrichs, les litharges et les coupelles imbibées.

Les abzugs, les abstrichs, les débris de coupelles ne sont pas perdus : on les passe à des fontes spéciales ; quelquefois on les mêle aux minerais pour servir de fondants ou pour les enrichir en plomb quand ils sont trop argentifères.

Les litharges provenant de la coupellation présentent plusieurs variétés.

Les premières litharges qui se forment après les abstrichs, contiennent, d'après M. Berthier, des traces d'antimoine, d'arsenic et de cuivre.

Les litharges marchandes présentent des couleurs assez variables ; elles peuvent être jaunes ou rouges. Les litharges jaunes ne se vendent pas facilement ; elles se forment en général par un refroidissement brusque. Les litharges rouges, qui sont beaucoup plus estimées, se produisent en soumettant les litharges à un refroidissement très lent.

Pendant le refroidissement des litharges, il se manifeste souvent dans la masse, des sortes d'explosions volcaniques qui sont dues au dégagement subit de l'oxygène que cet oxide avait dissous pendant sa fusion : on se rappelle, en effet, que la litharge fondue peut, comme l'argent pur, dissoudre l'oxygène et le laisser dégager par le refroidissement.

Quand on approche du terme de la coupellation, il se forme des litharges que l'on appelle *riches*, qui renferment de l'argent métallique et que l'on doit réduire pour en retirer de nouveau l'argent par coupellation.

Lorsque le plomb d'œuvre est impur, et que l'on trouve facilement à placer les litharges dans le commerce, on charge en une seule fois tout le plomb sur la sole du four, qui doit alors avoir de grandes dimensions ; toutes les matières étrangères passent dans les abzugs, les abstrichs et les litharges noires.

Quand au contraire le plomb est très pur, et même quand on trouve difficilement à écouler les litharges, on emploie de petits fours à coupelle (méthode anglaise) (pl. 34, fig. 1 et 2) ; au fur et à mesure que la litharge se forme et s'écoule hors du fourneau, on *file du plomb*, c'est-à-dire qu'on introduit dans la coupelle de nouvelles quantités de plomb d'œuvre ; l'opération, au lieu de durer un ou deux jours, se prolonge pendant plusieurs semaines ; si le plomb est très pur, on obtient encore des litharges marchandes ; dans le cas contraire, on réduit les litharges à l'état de plomb marchand dans des fourneaux à manches ordinaires, des fourneaux écossais ou des fours à réverbère dont la sole est recouverte d'une couche de charbon.

RAFFINAGE DE L'ARGENT.

L'argent de coupelle n'est pas pur ; pour le purifier on doit le soumettre au raffinage.

Cette opération s'exécute dans une petite coupelle, de la même forme que les grandes, qui est chauffée dans un petit fourneau à réverbère. On fait arriver à la surface du métal un courant d'air à l'aide d'un soufflet. Les métaux étrangers s'oxydent, viennent se rendre à la surface de l'argent, et forment des crasses que l'on enlève ou qui s'imbibent à travers les coupelles. Le bain doit être remué de temps en temps pour faciliter l'oxidation.

On arrête l'opération quand il ne se forme plus de taches à la surface de l'argent; le métal peut être considéré alors comme pur.

TRAITEMENT DU CUIVRE ARGENTIFÈRE PAR LIQUATION.

On traite quelquefois l'argent contenu dans les minerais de cuivre en suivant une méthode qui porte le nom de *liquation*.

L'opération est très longue et compliquée dans la pratique; la théorie en est au contraire assez simple; elle repose sur ce que le plomb a plus d'affinité pour l'argent que le cuivre, et sur la grande différence de fusibilité du cuivre et du plomb.

On commence par faire fondre le cuivre noir avec addition de plomb dans un four à manche ou à réverbère.

L'alliage doit contenir 500 fois autant de plomb que d'argent, et 10 ou 11 parties de plomb pour 3 de cuivre. On soumet cet alliage à une température modérée; la masse se divise en deux parties; il se forme un premier alliage fusible qui s'écoule et qui est composé de 12 éq. de plomb, de 1 éq. de cuivre et qui retient tout l'argent; il se produit un second alliage solide, formé, d'après Karsten, de 12 éq. de cuivre contre 1 éq. de plomb.

Le premier alliage est soumis à la coupellation, et donne de l'argent.

Le second alliage est grillé; il se forme de l'oxide de plomb qui s'écoule sur la sole du fourneau; et après vingt-cinq ou vingt-six heures, il reste des pains de cuivre très oxidé que l'on raffine pour en retirer du cuivre rosette.

Le traitement des cuivres argentifères par liquation est presque partout abandonné et remplacé par l'amalgamation saxonne, que l'on opère, soit sur les masses cuivreuses, soit sur le cuivre noir réduit en poudre. Pour pulvériser le cuivre noir, on le chauffe au rouge dans des fours à réverbère, et on le porte en cet état sous les pilons d'un bocard en fonte. Souvent aussi on remplace les plaquettes de fer introduites dans les tonneaux, par des grenailles de cuivre noir.

AFFINAGE PAR CRISTALLISATION.

Les plombs pauvres, qui contiennent moins de 200 grammes d'argent par 1000 kilogrammes, ne peuvent être passés à la coupelle avec béné-

fice, parce que les frais de coupellation ne seraient pas couverts par le produit de l'argent qu'on en retirerait. Il s'agissait donc de trouver un procédé qui permit de concentrer dans une petite quantité de plomb tout l'argent contenu dans une grande masse de plomb.

On savait depuis longtemps que du plomb argentifère fondu, puis refroidi lentement, se partageait en deux portions inégalement riches en argent; la portion refroidie en premier lieu contenait moins d'argent que la dernière. Cette observation fut utilisée par un Anglais nommé Pattison. La méthode que nous allons décrire peut s'appliquer à des plombs qui ne renferment que 5 ou 6 grammes d'argent par 100 kilog. Elle est fondée sur la propriété que possède un alliage d'argent et de plomb d'être plus fusible que chacun des deux métaux qui constituent cet alliage. En Angleterre l'opération s'exécute de la manière suivante :

On dispose une série de 7 chaudières en fonte pouvant contenir chacune 7000 kil. de plomb. On amène par la voie du mélange tous les plombs pauvres à une teneur commune de 300 gr. d'argent pour 1000 kilogrammes.

On introduit 7000 kilogrammes de plomb argentifère dans la 4^e chaudière; on les fait fondre, puis on laisse refroidir la masse graduellement, de telle sorte que les cristaux de plomb qui se forment par le refroidissement tombent au fond de la chaudière; un ouvrier armé d'une grande cuillère de fer percée de trous comme un écumoire, pêche ces cristaux, les égoutte soigneusement, et les jette dans la chaudière n^o 5. Quand on a ainsi retiré de la chaudière n^o 4, 5000 kilogr. de cristaux, ce que l'on reconnaît au moyen d'une tige en fer graduée, l'on verse dans la chaudière n^o 3, les 2000 kilogr. restants.

Les 5000 kil. de cristaux que l'on a enlevés ne contiennent plus que 150 grammes d'argent aux 1000 kil., tandis que les 2000 kil. que l'on a versés dans la troisième chaudière contiennent 600 grammes d'argent aux 1000 kil.

On charge de nouveau la 4^e chaudière avec du plomb contenant 300 gram. d'argent aux mille kil., et l'on soumet ce plomb à l'opération que nous venons de décrire.

Lorsque la cinquième chaudière est pleine de cristaux de plomb contenant 150 grammes d'argent aux 1000 kil., on opère sur cette chaudière comme on l'a fait avec la quatrième, c'est-à-dire que l'on retire 5000 kil. de cristaux de plomb que l'on jette dans la sixième chaudière, et les 2000 kil. restants sont versés dans la quatrième chaudière. Cette fois les 5000 kil. rejetés dans la sixième ne contiennent plus que 75 grammes d'argent aux 1000 kil., et les 2000 kil. versés dans la quatrième en contiennent 300 grammes aux 1000 kil.

On opère sur la troisième comme sur la quatrième et la cinquième, c'est-à-dire que l'on en retire 5000 kil. qui sont rejetés dans la quatrième

chaudière et qui ne contiennent que 300 grammes aux 1000 kil., tandis que les 2000 kil. restants que l'on verse dans la deuxième chaudière en contiennent 1200 grammes aux 1000 kil.

L'on continue ainsi de chaudière en chaudière, de telle sorte que la septième chaudière contient du plomb qui ne renferme plus que 37 grammes d'argent aux 1000 kil. ; et lorsqu'on retire de cette chaudière 5000 kil. de cristaux, ceux-ci ne contiennent plus que 12 à 15 grammes d'argent aux 1000 kil.

La première chaudière reçoit du plomb qui contient 2^k,400 d'argent aux 1000 kil., et les 2000 kil. qu'on en retire à la fin contiennent 4^k,800 d'argent.

En résumé, le plomb, en passant d'une chaudière à l'autre, s'enrichit du double en allant vers le n° 1, et s'appauvrit de moitié en allant vers le n° 7.

Les 5000 kil. de cristaux que l'on retire de la septième chaudière sont fondus et mis en lingots ; on donne à ce métal le nom de plomb pauvre : les 2000 kil. qui sortent de la première chaudière forment le plomb riche ; on le passe à la coupelle.

Nous devons faire observer que le procédé d'affinage par cristallisation est surtout applicable aux plombs qui ne contiennent pas de zinc, d'antimoine et de fer. Lorsque le plomb est allié à des métaux étrangers, on le purifie en le chauffant dans un four à réverbère ; le zinc et l'antimoine s'oxydent avant le plomb et passent dans les scories.

OR.

L'or est insipide, inodore, d'une couleur jaune un peu rougeâtre. Lorsqu'il est réduit en feuilles très minces, il paraît vert par transmission et rouge par réflexion. S'il est en poudre très fine, il est d'un jaune violacé.

L'or cristallise en pyramides quadrangulaires ou en octaèdres : il se trouve dans la nature sous différentes formes qui dérivent du cube. Il est moins dur que l'argent et presque aussi mou que le plomb ; c'est le plus malléable et le plus ductile des métaux. On peut le réduire en feuilles de un dix-millième de millimètre d'épaisseur ; cinq centigrammes d'or peuvent être tirés en un fil long de 162^m,419.

La ténacité de l'or est moins grande que celle du fer, du cuivre, du platine et de l'argent. Ce métal se contracte beaucoup plus que les autres

en passant de l'état liquide à l'état solide. La densité de l'or fondu est de 19,258, et devient 19,367 par l'écroutissage.

L'or entre en fusion à 32° Py : cette température correspond à peu près à 1100° du thermomètre à air. L'or, à l'état liquide, paraît vert.

Il est à peu près fixe lorsqu'on le chauffe dans les fourneaux ordinaires ; mais il se volatilise sensiblement au foyer d'un grand miroir ardent, à la flamme du chalumeau à oxygène et hydrogène, ou quand on l'expose en feuilles très minces à l'action d'une forte batterie ou d'une pile voltaïque très puissante.

L'or très divisé devient incandescent dans un courant de gaz hydrogène, lorsqu'on le chauffe à 50°.

Il partage avec le platine, l'argent, le fer, etc., la propriété de se souder sur lui-même sans fusion préalable. Si après l'avoir précipité de ses dissolutions par le fer, on le lave et on le comprime fortement avec une presse hydraulique, il prend de l'adhérence et produit une masse ductile et malléable qu'on peut forger, laminier ou étirer en fils.

En comprimant et en martelant un mélange d'or et d'argent en poudre, on produit, d'après M. Fournet, un *damassé* qu'il serait impossible d'obtenir par la fusion de ces deux métaux.

L'or est un des métaux les moins altérables que l'on connaisse. Il résiste à l'action de l'air, de l'oxygène, de l'eau, des acides sulfurique, azotique et chlorhydrique. Mais l'acide sélénique l'attaque en se transformant en acide sélénieux.

L'acide azotique mêlé avec les acides chlorhydrique, iodhydrique, bromhydrique, etc., forme des eaux régales qui dissolvent l'or en le transformant en chlorure, iodure et bromure.

L'or est aussi dissous par des mélanges d'acide chlorhydrique avec les autres acides, tels que les acides chromique, sélénique, etc., qui peuvent dégager du chlore avec l'acide chlorhydrique.

Dans le commerce, on dissout l'or dans une eau régale formée de 1 p. d'acide azotique et de 4 p. d'acide chlorhydrique.

Les alcalis n'attaquent l'or ni par voie sèche ni par voie humide ; toutefois lorsqu'on les chauffe avec ce métal au contact de l'air, on constate une absorption d'oxygène et la formation d'un aurate alcalin.

L'or n'est pas attaqué par le chlorate de potasse ; d'après M. Tennant, le nitre en fusion agirait sur l'or.

Le carbone, le soufre et le sélénium n'exercent aucune action sur l'or, même sous l'influence de la chaleur la plus élevée.

L'or n'est pas terni par l'acide sulfhydrique.

Les persulfures alcalins attaquent l'or par voie sèche ou par voie humide et le transforment en sulfure.

Les monosulfures alcalins n'agissent sur l'or qu'au contact de l'air et après s'être changés en persulfures.

Le phosphore et l'arsenic se combinent à l'or sous l'influence de la chaleur.

Le chlore attaque l'or même à froid et produit du chlorure d'or. L'or battu se dissout rapidement dans l'eau de chlore.

Le brome dissout l'or; l'iode n'exerce pas d'action sur ce métal.

L'or colore les verres en rose.

On emploie l'or très divisé pour décorer le verre ou la porcelaine : pour obtenir l'or en poudre on peut le précipiter de sa dissolution par du sulfate de protoxide de fer, ou bien broyer avec du miel de l'or réduit en feuilles. L'or préparé par cette dernière méthode est ordinairement placé dans des coquilles en couches minces.

L'or à $\frac{1000}{10000}$, c'est-à-dire chimiquement pur, peut être obtenu par la méthode suivante, que l'on doit à M. Levot : on dissout une pièce d'or dans une eau régale faite avec une partie d'acide azotique à 20° de l'aréomètre et 4 p. d'acide chlorhydrique du commerce. On filtre la liqueur, pour la séparer du chlorure d'argent, et l'on y ajoute un excès de protochlorure d'antimoine dissous dans un mélange d'eau et d'acide chlorhydrique. L'or se précipite au bout de quelques heures, surtout en chauffant légèrement la liqueur, sous la forme de petites lames cohérentes qui se rassemblent rapidement. On le lave d'abord avec de l'acide chlorhydrique, puis avec de l'eau distillée et on le fond dans un creuset de terre avec une petite quantité de nitre et de borax.

L'or forme avec l'oxygène un protoxide Au^2O et un peroxide Au^2O^3 . Ce peroxide fonctionne comme un véritable acide ; on lui donne ordinairement le nom d'*acide aurique*.

D'après quelques chimistes, il existerait un oxide d'or intermédiaire, Au^2O .

PROTOXIDE D'OR. Au^2O .

Le protoxide d'or a été découvert par M. Berzélius et étudié récemment par M. Figuier.

Cet oxide se présente en poudre brune ou d'un violet foncé, insoluble, inaltérable à la lumière et inattaquable par les oxacides les plus puissants. Desséché à 100°, le protoxide d'or est d'un violet bleuâtre ; à 250°, il se décompose en oxygène et en or. Il forme avec l'acide chlorhydrique du perchlorure d'or et un dépôt d'or métallique, avec les acides bromhydrique et iodhydrique un protobromure et un proto-iodure d'une couleur brune foncée. Les alcalis caustiques dissolvent le protoxide d'or, mais seulement au moment de sa précipitation ; cet oxide forme avec l'ammoniaque un composé fulminant.

Le protoxide d'or peut être obtenu en décomposant le protochlorure d'or par une dissolution étendue de potasse ; il se dépose en poudre d'un

violet foncé, mais une partie du protoxide reste en dissolution dans l'alcali qu'il colore en jaune. On le précipite de cette dissolution alcaline sous forme d'une gelée d'un violet foncé, en saturant incomplètement la liqueur par l'acide azotique.

On prépare aussi le protoxide d'or en versant une dissolution d'azotate de protoxide de mercure dans une dissolution étendue et neutre de perchlorure d'or employée en léger excès; le mélange porté à l'ébullition laisse déposer du protoxide d'or (M. Figuier.)

ACIDE AURIQUE. Au^2O^3 .

L'acide aurique hydraté se présente avec une couleur tantôt brune, tantôt jaune pâle. Il est insoluble dans l'eau; la lumière le réduit assez rapidement. Il se décompose vers 245° en or et en oxygène. L'hydrogène ne le réduit qu'à l'aide d'une légère chaleur. Le charbon et l'oxide de carbone le ramènent rapidement à l'état métallique; l'alcool bouillant le décompose et en sépare de l'or.

Les acides azotique, sulfurique, acétique, ne le dissolvent qu'en petite quantité; l'eau le précipite de ces dissolutions. Presque tous les acides organiques le réduisent à l'état métallique; l'acide oxalique opère cette réduction très facilement, en se changeant en acide carbonique. Les acides chlorhydrique, iodhydrique, dissolvent l'acide aurique et forment du chlorure ou de l'iodure d'or.

L'acide aurique hydraté se dissout dans la potasse et la soude et produit des aurates qui peuvent cristalliser.

L'ammoniaque forme avec l'acide aurique un composé fulminant.

On prépare, d'après Pelletier, l'acide aurique en précipitant le chlorure d'or par la magnésie ou l'oxide de zinc; il se forme des aurates de magnésie et de zinc qui sont insolubles; ces sels, traités à froid par l'acide azotique étendu, sont décomposés et donnent de l'acide aurique.

D'après M. Figuier, on obtient facilement l'acide aurique par le procédé suivant: on dissout le perchlorure d'or dans l'eau, on le sature aussi exactement que possible par le carbonate de soude et on maintient la liqueur à l'ébullition pendant une demi-heure. La plus grande partie de l'or se sépare à l'état d'acide aurique, d'une couleur d'un brun foncé; l'autre partie reste dans la liqueur. En ajoutant à la dissolution une nouvelle quantité de carbonate de soude, et en la saturant exactement par l'acide sulfurique; on en sépare par l'ébullition le reste de l'acide aurique sous forme d'un précipité jaune clair. M. Figuier considère l'acide aurique ainsi obtenu comme un hydrate ayant pour formule: $Au^2O^3, 10HO$; le précipité brun foncé aurait pour composition: $Au^2O^3, 8HO$.

On peut encore préparer l'acide aurique en faisant bouillir pendant quelques minutes le chlorure d'or avec un excès de potasse, et en préci-

pitant ensuite l'aurate de potasse par un excès d'acide acétique. On obtient ainsi de l'acide aurique hydraté et parfaitement pur, qui se dissout à froid dans la potasse, et forme, par une évaporation dans le vide, un aurate de potasse cristallisé.

L'aurate de potasse ainsi préparé se présente en cristaux mamelonnés jaunes; il contient de l'eau de cristallisation; quand on le chauffe légèrement, il se décompose en dégageant de l'oxygène, et laisse un mélange de potasse et d'or métallique (Fremy).

Les aurates de potasse et de soude sont solubles dans l'eau; leur dissolution est d'un jaune brun; ces sels sont décomposés par les acides, et donnent un précipité jaune d'acide aurique hydraté.

Les aurates de magnésie, de zinc, etc., sont insolubles dans l'eau, et peuvent être préparés par double décomposition.

OXIDE D'OR INTERMÉDIAIRE.

Quelques chimistes admettent l'existence d'un oxide d'or intermédiaire entre le protoxide d'or et l'acide aurique.

Cet oxide aurait pour formule Au^2O^2 , et prendrait naissance par la réaction du proto-chlorure d'étain ou de certaines matières organiques sur le perchlorure d'or.

M. Figuier a aussi annoncé l'existence d'un acide plus oxygéné que l'acide aurique.

Ces deux degrés d'oxidation sont peu connus, et leur étude réclame un nouvel examen.

OR FULMINANT.

On connaît deux espèces d'or fulminant; l'une contient du chlore, l'autre n'en contient pas.

Or fulminant ne contenant pas de chlore.

Lorsqu'on fait digérer de l'acide aurique avec de l'ammoniaque, on obtient un corps d'une couleur grise qui détone, par le choc, par le frottement, sous l'influence d'une faible chaleur, et souvent même spontanément; toutefois ce corps peut être décomposé sans détonation, lorsqu'on le chauffe avec 20 ou 30 fois son poids de sulfate de potasse, d'oxide de cuivre ou de massicot.

D'après les analyses de M. Dumas, ce corps pourrait être représenté par les deux formules suivantes: $(AzH^3)^2, Au^2O^3, HO = AzH^3, Au^2Az, 4HO$.

Or fulminant contenant du chlore.

Lorsqu'on fait digérer du chlorure d'or avec un excès d'ammoniaque, on obtient un corps jaune, fulminant comme le précédent. Ce corps,

d'après M. Dumas, contiendrait 73,0 d'or, 4,5 de chlore, 9,8 d'azote, 2,2 d'hydrogène et 10,5 d'oxygène.

Cet or fulminant, traité par un mélange d'ammoniaque et de potasse caustique, laisse un résidu identique avec le précipité fulminant préparé avec l'acide aurique et l'ammoniaque.

POURPRE DE CASSIUS.

On donne le nom de *pourpre de Cassius* au corps d'un rouge pourpre que l'on obtient en précipitant du chlorure d'or par un mélange de protochlorure et de bichlorure d'étain.

Le pourpre de Cassius a été soumis à un très grand nombre de recherches, et cependant sa véritable nature n'est peut-être pas encore bien connue.

Proust le considérait comme un mélange d'or et d'étain métallique.

D'après M. Buisson, le pourpre de Cassius ne serait qu'un mélange en proportions variables d'acide stannique et d'or métallique dans un grand état de division.

M. Berzélius a longtemps considéré le pourpre de Cassius comme un mélange variable d'or, d'étain, d'acide stannique, et d'une combinaison de protoxide d'étain avec un oxide d'or intermédiaire, Au^2O^2 , inconnu à l'état de liberté; mais M. Berzélius admet aujourd'hui, d'après les expériences récentes de M. Figuier, que le pourpre de Cassius a pour formule : $(Au^2O, SnO^2), (SnO, SnO^2), 4HO$.

Cette composition, vérifiée récemment par M. Barral, rend compte, en effet, des principales réactions du pourpre de Cassius. Ainsi la chaleur le décompose, en dégage de l'eau, et produit un mélange intime de 2 équivalents d'or et de 3 équivalents d'acide stannique.

Le pourpre de Cassius ne cède de l'or au mercure qu'autant qu'il est impur; il ne paraît donc pas contenir d'or à l'état métallique.

Traité par l'acide chlorhydrique, il ne dégage pas de chlore, et laisse un résidu d'or mêlé à du perchlorure d'étain.

Il se dissout dans l'ammoniaque lorsqu'il est humide; cette dissolution se décompose lentement à la lumière, devient d'abord bleue, puis incolore, et laisse précipiter de l'or métallique, tandis que l'acide stannique reste en dissolution dans l'ammoniaque.

Le pourpre de Cassius est insoluble dans les dissolutions de potasse et de soude caustiques; il se dissout dans le verre fondu en le colorant en rose ou en rouge rubis plus ou moins foncé.

D'après M. Figuier, pour obtenir le pourpre de Cassius pur, on doit suivre une méthode indiquée par Pelletier.

On dissout 20 grammes d'or dans 100 grammes d'eau régale faite avec 20 parties d'acide azotique et 80 parties d'acide chlorhydrique du com-

merce; on évapore la dissolution jusqu'à siccité au bain-marie. Le résidu est repris par l'eau, et la dissolution filtrée, mêlée à 7 ou 8 décilitres d'eau, est mise en contact avec de la grenaille d'étain; elle se trouble et brunit au bout de quelques minutes, en laissant déposer du pourpre. Il ne reste plus qu'à le laver et à le dessécher à une douce chaleur.

Le pourpre ainsi obtenu contient :

Acide stannique. . .	32,746
Protoxide d'étain. . .	14,618
Protoxide d'or. . . .	44,772
Eau.	7,874
	100,000

Le protoxide d'or, traité à chaud par le stannate de potasse, donne un pourpre identique avec le précédent par sa composition et ses propriétés.

D'après M. Figuié, le pourpre préparé avec le chlorure d'or et les dissolutions d'étain, contient de l'acide stannique libre; on peut facilement le purifier en le faisant bouillir pendant quelques minutes avec une dissolution de potasse caustique.

Le précipité que l'on obtient en traitant du perchlorure d'or par du protochlorure d'étain, est toujours brun. Pour préparer un beau précipité pourpre, on doit décomposer du chlorure d'or par des mélanges de protochlorure et de perchlorure d'étain.

Les proportions suivantes, que l'on doit à M. Buisson, donnent un beau pourpre de Cassius. On fait dissoudre 1 partie d'étain en grenaille dans l'acide chlorhydrique; on dissout d'un autre côté 2 parties d'étain dans une eau régale composée de 3 parties d'acide azotique et 1 partie d'acide chlorhydrique. On attaque 7 parties d'or par une eau régale composée de 1 partie d'acide azotique et de 6 parties d'acide chlorhydrique. On étend cette dissolution de 3 litres 1/2 d'eau, on y mêle le deutochlorure d'étain, et on y ajoute le protochlorure d'étain goutte à goutte jusqu'à ce que le précipité soit d'un beau pourpre; un excès de protochlorure le brunit, et un excès de deutochlorure le rend violet.

D'après MM. Gay-Lussac et Mercadieu, en traitant par l'acide azotique un alliage d'or, d'étain et de zinc ou d'argent, on obtient un résidu brun; insoluble, qui présente la plus grande analogie avec le pourpre de Cassius, mais qui n'est pas soluble dans l'ammoniaque.

Le pourpre de Cassius est employé pour colorer les verres, les cristaux et la porcelaine en rose.

CARACTÈRES DES DISSOLUTIONS D'OR.

Les différents réactifs forment les précipités suivants dans les dissolutions d'or, et particulièrement dans le perchlorure d'or, qui est la dissolution la plus employée.

Potasse. — Il ne se forme pas de précipité quand la potasse est en grand excès.

Ammoniaque. — Précipité jaune d'or fulminant.

Carbonate de potasse. — Pas de précipité.

Carbonate d'ammoniaque. — Précipité jaune d'or fulminant, accompagné d'un dégagement d'acide carbonique.

Acide oxalique. — Coloration noire; lorsqu'on opère à chaud la réduction du sel d'or est instantanée; il se dégage de l'acide carbonique.

Cyanoferrure de potassium. — Coloration d'un vert émeraude.

Azotate de protoxide de mercure. — Précipité noir.

Sulfate de protoxide de fer. — D'abord coloration lorsque les dissolutions de chlorure d'or sont très étendues, et ensuite précipité d'or qui prend de l'éclat par la pression.

Protochlorure d'étain. — Précipité brun, de teinte variable.

Protochlorure d'antimoine. — Précipité jaune, brillant, d'or métallique.

Iodure de potassium. — Coloration noire, et ensuite précipité jaune-verdâtre d'iode d'or.

Tannin. — Précipité noir d'or métallique, devenant jaune par la chaleur.

Sulphydrate d'ammoniaque. — Précipité noir soluble dans un excès de réactif.

Acide sulhydrique. — Précipité noir se formant même dans les dissolutions très acides.

Acides hypophosphoreux, phosphoreux et acide sulfureux. — Réduction du sel d'or; la liqueur devient bleue lorsqu'elle ne contient qu'une faible proportion d'or, et laisse précipiter l'or quand on la porte à l'ébullition.

Zinc. — Précipité brun d'or métallique.

Les sels d'or sont réduits par un grand nombre de corps organiques, surtout en présence d'un excès de potasse.

Ils tachent la peau en rose. Leur réaction est toujours acide; ils se décomposent tous sous l'influence d'une chaleur rouge, et laissent de l'or métallique.

PROTOCHLORURE D'OR. Au^2Cl .

Le protochlorure d'or est d'un jaune pâle; insoluble dans l'eau. Il est très peu permanent; une faible chaleur le décompose en or métallique et en perchlorure.

La lumière lui fait éprouver la même décomposition. Les alcalis en précipitent du protoxide d'or.

On prépare le protochlorure d'or en soumettant à une température de 200° environ le perchlorure d'or qui dans ce cas dégage du chlore et se transforme en protochlorure.

PERCHLORURE D'OR. Au^2Cl^3 .

Le perchlorure d'or est d'un rouge brun, déliquescent, difficilement cristallisable; il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, sa dissolution est d'un jaune très foncé.

Il se décompose sous l'influence de la lumière en chlore et en protochlorure: la chaleur le dédouble en chlore et en protochlorure, ou en chlore et or métallique, lorsque la température est élevée.

Quand on agite sa dissolution avec de l'éther, il se forme deux couches bien tranchées: l'une, supérieure, fortement colorée en jaune, est de l'éther tenant en dissolution le sel d'or, tandis que celle qui est en dessous est incolore et ne contient que de l'eau chargée d'acide chlorhydrique.

La dissolution du chlorure d'or dans l'éther était autrefois employée en médecine; on lui donnait le nom d'*or potable* et elle servait quelquefois à dorer l'acier. Cette liqueur se décompose spontanément et laisse déposer à la longue de l'or métallique.

Les acides acétique, citrique, tartrique, ne réduisent pas le chlorure d'or; l'acide oxalique opère au contraire sa réduction; les oxalates alcalins le réduisent aussi facilement. Cette propriété a été mise à profit dans l'analyse pour séparer l'or de quelques métaux.

Le chlorure d'or se combine à l'acide chlorhydrique pour former un *chlorhydrate de chlorure d'or*. Ce corps est très soluble dans l'eau, il cristallise en prismes allongés d'un jaune d'or, et se décompose par la chaleur, selon la température à laquelle il a été soumis, en laissant pour résidu du perchlorure, du protochlorure d'or, ou de l'or métallique.

La potasse et la soude caustiques décomposent le chlorure d'or, et le transforment en *aurate de potasse* et en chlorure de potassium. Les acides, et principalement l'acide acétique, précipitent l'acide aurique de cette dissolution.

Les carbonates alcalins réagissent comme les alcalis sur le chlorure d'or.

L'ammoniaque produit dans sa dissolution un précipité jaune d'or fulminant.

Le perchlorure d'or traité par l'azotate d'argent forme du chlorure d'argent et de l'acide aurique qui se précipitent; la liqueur contient de l'acide azotique libre. Cette expérience démontre que l'acide aurique n'a pas d'affinité pour les acides, et qu'on doit le considérer comme un acide métallique, puisqu'il reste à l'état de liberté dans une liqueur qui contient de l'acide azotique.

L'or est précipité de sa dissolution dans l'eau régale avec des couleurs différentes par un grand nombre de corps, tels que l'hydrogène, l'oxide

de carbone, le charbon, le phosphore, le deutocide d'azote, presque toutes les substances végétales et animales, la plupart des métaux, les acides sulfureux, phosphoreux, les sulfites, les phosphites, les sels de protoxide de mercure, et les sels de protoxide de fer.

Le chlorure d'or est précipité en noir par l'acide sulfhydrique et les sulfhydrates solubles.

L'hydrogène phosphoré communique d'abord au chlorure d'or une teinte pourpre, précipite ensuite l'or à l'état métallique, et forme du phosphure d'or lorsqu'il est employé en excès.

Le chlorure d'or jouit de la propriété de se combiner avec la plupart des chlorures alcalins, terreux et métalliques pour former des chlorosels. Ces sels doubles, dans lesquels le perchlorure d'or remplit le rôle d'acide, et l'autre chlorure le rôle de base, cristallisent en général avec facilité et sont beaucoup plus stables que le perchlorure d'or.

Le chlorure d'or et de potassium (chloro-aurate de potassium) a pour formule $KCl, Au^2Cl^3, 5HO$; il cristallise en prismes quadrangulaires allongés, ou en tables hexagonales d'une couleur jaune. Il s'effleurit à l'air et se transforme par une douce chaleur en une combinaison de chlorure de potassium et de protochlorure d'or; pendant cette décomposition il se dégage du chlore.

Le chlorure d'or et de sodium (chloro-aurate de sodium) a pour formule $NaCl, Au^2Cl^3, 4HO$; il est jaune et cristallise en prismes quadrangulaires allongés, inaltérables à l'air; ce sel double est employé dans le traitement des maladies vénériennes.

On connaît encore des chloro-aurates de barium, de calcium, de magnésium, de manganèse, de cobalt, de nickel, de zinc, de cadmium, etc.

On prépare le chlorure d'or en attaquant l'or par l'eau régale, et en évaporant la liqueur de manière à chasser l'excès d'acide sans décomposer le chlorure.

PERBROMURE D'OR.

Le *perbromure d'or* correspond au perchlorure; sa formule est Au^2Br^3 . Il est d'un gris noirâtre; il se dissout dans l'eau et cristallise assez facilement.

IODURES D'OR.

D'après M. Fordos, il existe deux iodures d'or: un proto-iodure, Au^2I , et un periodure, Au^2I_3 . Le proto-iodure seul a été isolé; ce corps avait été obtenu impur par Pelletier; il a été étudié avec soin par M. Fordos.

Le proto-iodure d'or n'est pas cristallisable; on le connaît sous forme

d'une poudre d'un jaune citron. Chauffé à 120°, il se décompose sans se volatiliser; il est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; mais ces deux derniers liquides le décomposent. Traité par les iodures solubles, il se transforme en periodure qui reste dans la liqueur, et les 2/3 de l'or se séparent.

Pour préparer le proto-iodure d'or, on précipite le chlorure d'or par l'iodure de potassium. Il est important de ne pas employer un excès d'iodure alcalin, qui le décomposerait; on lave avec de l'eau distillée le précipité qui est formé d'iode et d'iodure d'or; on le jette sur un filtre, et l'on étale le filtre dans une étuve légèrement chauffée; l'iode se dégage et l'iodure d'or reste à l'état de pureté.

CYANURES D'OR.

Le cyanogène forme avec l'or deux composés correspondant par leur composition au protochlorure et au perchlorure d'or. Ces cyanures ont une grande tendance à se combiner avec d'autres cyanures, et particulièrement avec les cyanures des métaux alcalins et terreux, ainsi qu'avec le cyanhydrate d'ammoniaque.

PROTOCYANURE D'OR. Au^2Cy .

Lorsqu'on dissout à chaud dans le cyanure de potassium l'or fulminant préparé en précipitant le perchlorure d'or par l'ammoniaque, il se dépose par le refroidissement de longs cristaux prismatiques qui ont pour formule : $(KCy), (Au^2Cy)$. Ces cristaux mêlés à l'acide chlorhydrique s'y dissolvent, et la liqueur, évaporée à siccité au bain-marie, dégage de l'acide cyanhydrique; le résidu, repris par l'eau, laisse une poudre jaune insoluble, qui est le protocyanure d'or (Au^2Cy) . Ce cyanure doit être lavé et desséché à l'abri de la lumière. Il est insipide; on le connaît à l'état amorphe ou en petites lames jaunes hexagonales; sous l'influence de la chaleur, il se décompose en cyanogène et en un résidu d'or métallique.

Le protocyanure d'or n'est pas altéré par les acides les plus puissants; les alcalis l'attaquent difficilement, et le dédoublent en or et en protocyanures doubles, ayant pour bases l'or et les métaux alcalins.

PERCYANURE D'OR. $Au^2Cy^3, 6HO$.

On obtient le percyanure d'or en traitant par l'acide chlorhydrique un léger excès de percyanure double d'or et d'argent. La dissolution évaporée dans le vide est reprise par l'eau et filtrée; on la concentre à une douce température, et elle laisse déposer le percyanure d'or en cristaux incolores.

On prépare encore le percyanure d'or en décomposant par l'acide hydrofluosilicique le cyanure double d'or et de potassium : $(\text{Au}^2\text{Cy}^3), (\text{KCy})$.

Pour produire ce dernier composé, on verse peu à peu 10 parties de perchlorure d'or, aussi neutre que possible, dans une dissolution aqueuse concentrée et chaude de 13 p. de cyanure de potassium. Les liqueurs se décolorent aussitôt, et laissent déposer en se refroidissant de grandes tables incolores que l'on purifie par une seconde cristallisation. Ces cristaux ont pour formule : $(\text{Au}^2\text{Cy}^3), (\text{KCy})$. Ils sont efflorescents et très solubles dans l'eau. A une température modérée, ils laissent dégager du cyanogène, et donnent une combinaison de cyanure de potassium et de protocyanure d'or : $(\text{KCy}), (\text{Au}^2\text{Cy})$.

Le percyanure d'or s'unit au cyanure d'argent et au cyanhydrate d'ammoniaque. Ce dernier composé, $(\text{AzH}^3, \text{HCy}), (\text{Au}^2\text{Cy}^3), 2\text{HO}$, ressemble beaucoup au sel de potasse correspondant.

SULFURES D'OR. Au^2S — Au^2S^3 .

Ces sulfures correspondent par leur composition au protoxide d'or et à l'acide aurique.

Le protosulfure Au^2S peut être obtenu en faisant arriver de l'hydrogène sulfuré dans une dissolution bouillante de perchlorure d'or. Il se produit de l'acide sulfurique, de l'acide chlorhydrique, de l'eau, et du protosulfure d'or qui se précipite en poudre d'un brun foncé.

On prépare le persulfure en faisant passer l'hydrogène sulfuré dans une dissolution étendue et froide de perchlorure d'or.

Le persulfure d'or est un véritable *sulfacide*. Il se combine facilement avec un grand nombre d'autres sulfures. Il se dissout dans les sulfures alcalins, et chasse l'acide sulhydrique des sulhydrates de sulfure.

HYPOSULFITE D'OR ET DE SOUDE.

Le protoxide d'or forme avec l'acide hyposulfureux et l'hyposulfite de soude, un sel double, dont la découverte est due à MM. Gélis et Fordos.

Ce sel a pour formule : $(\text{Au}^2\text{O}, \text{S}^2\text{O}^2), (\text{NaO}, \text{S}^2\text{O}^2)^3, 4\text{HO}$.

On le prépare en mêlant des dissolutions peu étendues de chlorure d'or et d'hyposulfite de soude, et en précipitant la liqueur par l'alcool.

Ce sel est purifié par des dissolutions dans l'eau et des précipitations successives par l'alcool.

Lorsqu'il est pur, il est blanc et cristallise en aiguilles fines. L'alcool n'en dissout qu'une faible proportion ; il est, au contraire, excessivement soluble dans l'eau ; sa saveur est sucrée.

Il est décomposé par la chaleur, et laisse pour résidu de l'or métallique et du sulfate de soude.

Lorsqu'on le traite par l'acide azotique, il est également décomposé : la réaction est très vive, et il se dépose de l'or.

L'hydrogène sulfuré et les sulfures forment dans sa dissolution un précipité noirâtre.

Il absorbe l'iode comme les hyposulfites ordinaires.

Le sulfate de fer, le chlorure d'étain et l'acide oxalique ne peuvent indiquer dans ce sel la présence de l'or. Non seulement les propriétés de ce métal sont masquées, mais quelques uns des caractères de l'acide hyposulfureux se trouvent également dissimulés. Ainsi, l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique et les acides végétaux, peuvent être ajoutés à sa dissolution sans déterminer de dépôt de soufre et de dégagement d'acide sulfureux. Lorsqu'on traite sa dissolution par le chlorure de barium, il se forme un précipité gélatineux correspondant au sel de soude, et dans lequel l'équivalent d'oxide d'or a été conservé, tandis que les 3 équivalents de soude se trouvent remplacés par des quantités équivalentes de barite.

En traitant ce sel de barite par l'acide sulfurique, on élimine toute la barite, et l'on obtient l'hyposulfite d'or hydraté qui est incristallisable, très acide et peu altérable à la température ordinaire.

Les dissolutions des métaux des dernières sections décomposent l'hyposulfite d'or et de soude. Le chlorure d'or employé en excès transforme tout le soufre en acide sulfurique, et il se précipite de l'or métallique.

La dissolution de ce sel sert maintenant pour fixer les images daguerriennes; on fait dissoudre 1 gramme de sel de MM. Fordos et Gélis dans 1000 grammes ou 1 litre d'eau distillée. C'est M. Fizeau qui a proposé le premier d'employer le mélange de chlorure d'or et d'hyposulfite de soude pour fixer les images daguerriennes.

Les sulfites alcalins forment en réagissant sur l'aurate de potasse, un corps cristallin qui paraît avoir une certaine analogie avec le sel de MM. Fordos et Gélis; dans ce composé, les propriétés génériques des sulfites et des sels d'or se trouvent complètement masquées (Fremy).

ALLIAGES D'OR.

L'or se combine à presque tous les métaux.

Il s'unit directement avec le manganèse, le fer, le zinc, le cobalt, le nickel, l'étain, l'antimoine, le bismuth, etc.

ALLIAGES D'OR ET DE CUIVRE.

L'or s'allie en toutes proportions avec le cuivre.

Le cuivre rehausse la couleur de l'or, augmente sa dureté, le rend plus fusible, mais diminue sa malléabilité et sa ductilité.

La pesanteur spécifique des alliages d'or et de cuivre est moindre que celles des métaux qui les composent.

La présence d'une quantité infiniment petite de plomb dans les alliages de cuivre et d'or, et principalement dans les alliages monétaires, les rend très cassants.

Les alliages de cuivre et d'or étant beaucoup plus fusibles que l'or, et leur fusibilité augmentant avec la proportion du cuivre, sont employés pour souder l'or.

La soudure connue sous le nom d'*or rouge* est formée de 5 parties d'or et d'une partie de cuivre. Quelquefois on ajoute une certaine quantité d'argent aux alliages de cuivre et d'or destinés à la soudure. L'or à 750 millièmes est soudé en général avec un alliage composé de 4 p. d'or, 1 p. de cuivre et 1 p. d'argent.

L'or étant un métal peu dur ne peut être employé à l'état de pureté pour fabriquer les monnaies, les médailles ou les bijoux. Des monnaies en or pur se déformeraient rapidement, et leur empreinte serait peu durable. On durcit l'or en y ajoutant du cuivre.

Les monnaies d'or, en France, sont au titre de 900 millièmes. La loi accorde une tolérance de 2 millièmes, soit au-dessus, soit au-dessous de ce titre moyen. Ainsi, les monnaies comprises entre 898 et 902 millièmes, ont un titre légal.

Les médailles sont plus riches en or que les monnaies; elles contiennent 916 millièmes d'or; la tolérance est de 2 millièmes au-dessous et de 2 millièmes au-dessus de ce titre.

Les alliages des bijoux d'or sont à des titres également déterminés par une loi.

Ces titres sont au nombre de trois. Le titre le plus employé est celui de 750 millièmes; la tolérance est de 3 millièmes au-dessous; ainsi, un bijou à 747 millièmes est encore au titre légal. La tolérance est sans limites pour un titre qui serait supérieur à 750 millièmes.

Les deux autres titres pour les bijoux d'or sont ceux de 840 et de 920 millièmes; mais ces alliages sont peu employés.

Les alliages d'or et de cuivre se ternissent d'autant plus vite à l'air que leur titre est plus bas. On peut les rendre brillants en les passant dans de l'ammoniaque caustique, et en les lavant ensuite à grande eau.

Pour donner de l'éclat aux alliages d'or, on les soumet à une opération qu'on appelle *mise en couleur*. Cette opération consiste à déposer à la surface de l'alliage une couche mince de cuivre métallique, ou à dissoudre une partie du cuivre et de l'argent contenus dans l'alliage, afin de laisser de l'or presque pur à la surface.

AMALGAME D'OR.

L'or se combine très facilement au mercure, même à la température ordinaire. Il suffit d'exposer une lame d'or à la plus faible émanation mercurielle pour la blanchir. Cette propriété sert même quelquefois à reconnaître des traces de mercure. Une pièce d'or frottée avec du mercure devient très fragile et peut se briser facilement entre les doigts.

Le mercure dissout une grande quantité d'or sans cesser d'être liquide. L'amalgame est d'un blanc d'argent ; lorsqu'il est saturé d'or, il devient légèrement jaunâtre, et prend alors la consistance de la cire.

L'amalgame liquide étant passé dans une peau de chamois, laisse filtrer du mercure contenant une très faible proportion d'or ; il reste dans la peau un amalgame blanc, de consistance pâteuse, formé d'environ 2 p. d'or et de 1 p. de mercure.

L'or *en écailles*, nommé souvent *poudre d'or*, et qu'on emploie dans la peinture, s'obtient en alliant 1 p. d'or à 8 p. de mercure, et en séparant ensuite ce dernier métal par la distillation.

Tous les amalgames d'or laissent un résidu d'or pur lorsqu'on les chauffe au rouge vif.

ALLIAGES D'OR ET D'ARGENT.

L'or et l'argent peuvent s'unir en toutes proportions. Les alliages d'or et d'argent abandonnés à un refroidissement très lent, éprouvent une sorte de liquation.

La densité de ces alliages est à peu près la même que la moyenne des densités des métaux qui les constituent.

Les alliages d'or et d'argent sont plus fusibles que l'or. Un alliage qui contient 25 p. 100 d'or fond à 1120°.

Ils sont plus durs et plus élastiques que l'or et l'argent.

Ces alliages sont très employés par les orfèvres, et portent le nom d'*or jaune*, d'*or pâle*, d'*or vert*, d'*électrum*.

L'or vert, qui est l'alliage le plus employé, est formé d'environ 70 parties d'or et 30 p. d'argent.

L'*électrum* se compose de 4 parties d'or et de 1 partie d'argent.

Le *vermeil* est de l'argent doré.

Il existe des alliages naturels d'or et d'argent qui présentent les compositions les plus diverses.

Ces composés ont été surtout analysés par MM. Boussingault et G. Rose.

ALLIAGES D'OR, D'ARGENT ET DE PLATINE.

Ces trois métaux peuvent se combiner en toutes proportions.

On reconnaît facilement la présence du platine dans ces alliages en

les faisant bouillir avec de l'acide azotique qui, à la faveur de l'argent, dissout le platine en se colorant en jaune.

Une très faible proportion de platine suffit pour blanchir l'or.

OR, ARGENT, PALLADIUM.

Ces métaux s'unissent directement et en toute proportion. L'*auropoudre* est un minerai en petits grains cristallins, d'un jaune pâle, formé, selon M. Berzélius, de 0,8598 d'or, de 0,0985 de palladium, et de 0,0417 d'argent.

Les minerais aurifères de Gongo-Socco, au Brésil, et de plusieurs autres points de l'Amérique du Sud, sont formés de palladium, d'or, d'argent et d'un peu de cuivre et de fer.

L'exploitation de ces minerais et surtout de ceux du Brésil, a introduit dans le commerce, et particulièrement en Angleterre, une assez grande quantité de palladium.

On traite ces minerais par l'acide azotique, qui n'attaque pas l'or. L'argent est précipité par une solution de sel marin; on met dans la liqueur des lames de zinc qui précipitent le cuivre et le palladium. Ces deux métaux sont redissous dans l'eau régale, et la dissolution est sursaturée par l'ammoniaque; le chlorure ammoniacal de palladium se dépose, tandis que le cuivre reste dans la liqueur. Le sel double de palladium, chauffé au rouge, laisse l'*éponge de palladium* qui est comprimée avec la presse hydraulique et forgée ensuite comme le platine.

Il n'est pas rare de trouver dans le commerce des lingots d'argent contenant quelques millièmes de palladium.

ALLIAGE D'OR, D'ARGENT ET DE RHODIUM.

M. André del Rio a fait connaître un minerai formé de 61,2 d'or, 38,6 de rhodium et 0,2 d'argent.

ANALYSE DES ALLIAGES D'OR.

La détermination approximative du titre de l'or peut être faite avec la *Pierre de touche*, et porte le nom d'*essai au touchau*. Cette opération, entre des mains exercées, donne le titre d'un alliage d'or à moins d'un centième, et présente l'avantage de ne pas altérer les pièces dont on veut connaître approximativement le titre.

L'essai au touchau nécessite l'emploi : 1° de la *Pierre de touche*; 2° des *touchaux*; 3° de l'*acide pour les touchaux*.

La pierre qui sert pour les essais au touchau est connue sous le nom de *cornéenne lydienne*, ou simplement de *lydienne*, parce qu'on la retirait

autrefois de la Lydie. On se sert maintenant de celles qui viennent de Saxe, de Bohême ou de Silésie. Les pierres de Silésie sont des basaltes; elles sont formées de 50 de silice, 25 d'oxide de fer, 15 d'alumine, 8 de chaux, et 2 de magnésie. Elles sont noires, très dures, inattaquables par les acides; elles sont rugueuses, et retiennent facilement les traces des alliages d'or qu'on frotte contre leur surface.

M. D'Arcet a pu faire artificiellement des pierres de touche qui présentent les principales propriétés des pierres naturelles.

Les *touchaux* sont de petites lames en alliages d'or et de cuivre dont les titres sont connus. On s'en sert pour comparer leurs traces sur la pierre de touche avant et après l'action de l'acide, avec les traces laissées dans les mêmes circonstances par les alliages qu'on examine.

L'*acide pour les touchaux* se compose de 98 p. d'acide azotique de 1,340 de densité (37° Baumé), de 2 p. d'acide chlorhydrique d'une densité de 1,173 (21° de Baumé), et de 25 p. d'eau; d'après M. Levol, l'acide pour les touchaux peut être formé de 123 p. d'acide azotique à 31° de Baumé et de 2 p. d'acide chlorhydrique à 21° B.

Pour essayer un alliage d'or à la pierre de touche, on fait sur cette pierre plusieurs *touches* de 4 à 5 millimètres de longueur sur 2 à 3 millimètres de largeur; on a le soin de ne pas se servir des premières *touches*, si l'objet a été fortement déroché ou mis en couleur, parce que sa surface se trouvant à un titre plus élevé que l'intérieur, l'essai fait sur les premières touches se trouverait inexact.

La trace définitive étant faite, on la compare avec d'autres traces laissées par des touchaux dont les titres sont connus; on mouille ces diverses traces avec une barbe de plume ou une baguette de verre trempée dans l'acide, et l'on examine l'effet de l'acide.

La trace disparaît entièrement et presque subitement si elle a été faite avec du cuivre; elle résiste, si le bijou est au titre de 750 millièmes ou au-dessus; dans ce cas un linge fin passé légèrement sur la pierre n'enlève pas la trace.

Avec une certaine habitude, on juge d'une manière très approximative le titre de l'alliage en consultant la teinte verte plus ou moins foncée que prend l'acide, ainsi que l'épaisseur et la couleur de la trace d'or qui reste sur la pierre, et surtout en faisant des épreuves comparatives avec les touchaux dont les titres sont connus.

ANALYSE DES ALLIAGES D'OR PAR LA COUPELLATION.

Ce mode d'essai, qui remonte à une époque fort ancienne, est fondé sur la propriété que présente l'or d'être inaltérable au contact de l'air aux températures les plus élevées, tandis que le cuivre et la plupart des au-

tres métaux qui l'accompagnent, placés dans les mêmes circonstances, s'oxydent au contraire avec facilité.

Nous supposerons d'abord qu'il s'agisse d'analyser un alliage binaire d'or et de cuivre.

Il est assez difficile d'analyser exactement les alliages d'or et de cuivre en les passant à la coupelle avec du plomb, et en déterminant le poids du bouton de retour; ce bouton retient toujours du cuivre et même du plomb; et de plus, si l'alliage contenait de l'argent, ce métal reste uni à l'or. Cependant, dans des essais qui ne nécessitent pas un très haut degré de précision, la coupellation suffit pour l'analyse des alliages d'or et de cuivre: on peut même dire qu'elle fournit quelquefois des résultats plus précis que la coupellation de l'argent, parce que l'or est moins volatil que ce dernier métal, et pénètre plus difficilement dans la coupelle.

Des expériences faites sur des monnaies, des médailles d'or, et sur des alliages d'or et de cuivre, qu'on a coupelés avec du plomb, à une température d'un *rouge vif*, ont indiqué quelquefois très exactement le titre de l'or, mais elles ont aussi donné des surcharges ou des pertes de 1, 2 et 3 millièmes. La principale difficulté que présente la coupellation directe d'un alliage d'or et de cuivre paraît consister surtout dans l'absorption de l'or par la coupelle, lorsque la température est très élevée, et dans l'impossibilité de séparer complètement le cuivre et le plomb, lorsqu'au contraire la température est trop basse.

Pour analyser exactement un alliage d'or et de cuivre, on le coupelle à une température modérée avec une certaine quantité d'argent, et l'on traite le bouton par un excès d'acide azotique qui dissout les métaux étrangers et laisse l'or à l'état de pureté. Cette opération porte le nom de *départ*.

Pour que l'analyse donne des résultats exacts, on doit observer un certain rapport entre les proportions de l'or et celles de l'argent qu'on ajoute à l'alliage.

Si on employait une trop faible quantité d'argent, l'or empêcherait l'acide azotique de dissoudre entièrement le cuivre et l'argent. Si l'argent était en grand excès, l'or, après l'action de l'acide azotique, serait très divisé, et par conséquent plus difficile à rassembler et à laver.

Une longue expérience a montré que l'opération du départ, c'est-à-dire la séparation de l'argent au moyen de l'acide azotique, s'exécute d'une manière complète lorsque, dans le bouton, l'or était à l'argent dans le rapport de 1 partie d'or contre 3 parties d'argent; aussi donne-t-on le nom d'*inquartation* à l'opération qui a pour but d'ajouter à l'alliage une quantité d'argent telle, que l'or soit à l'argent dans le rapport de 1 : 3.

Quant au plomb nécessaire pour passer l'alliage à la coupelle, sa proportion doit augmenter avec celle du cuivre.

Voici le meilleur dosage établi expérimentalement au laboratoire de la Monnaie de Paris.

Titres de l'or allié au cuivre.	Quantités de plomb nécessaires pour enlever le cuivre par la coupellation.
1000 millièmes.	1 partie.
900	10 —
800	16 —
700	22 —
600	24 —
500	26 —
400	} 3/4 —
300	
200	
100	

Ainsi une monnaie dont le titre moyen est de $\frac{900}{1000}$ exige, pour être passée à la coupelle, 10 fois son poids de plomb. En opérant sur 0^{sr},500, comme on le fait ordinairement, il faudra coupeller l'alliage avec 1^{sr},350 d'argent et 5 gr. de plomb.

La coupellation de l'or n'exige pas les mêmes soins minutieux que la coupellation de l'argent, parce que le *rochage* est moins à craindre, et surtout parce que l'or n'est pas volatil, et que la coupelle l'absorbe difficilement.

Cependant, l'alliage ne doit être laissé dans la moufle que le temps nécessaire à sa coupellation. Si l'or était abandonné pendant quelques minutes dans la coupelle à une température d'un rouge vif, et au milieu du courant d'air qui s'établit toujours dans la moufle, il pourrait éprouver une perte de 2 à 3 millièmes de son poids.

Avant de procéder à l'analyse exacte d'un alliage d'or, il faut connaître approximativement son titre, afin de l'inquartier; on l'*approxime* au moyen de la pierre de touche, ou en passant à la coupelle 0^{sr},100 d'alliage avec 0,300 d'argent et 1 gr. de plomb. Le bouton aplati et mis en ébullition pendant quelques minutes avec 5 à 6 gr. d'acide azotique, donne un résidu d'or dont le poids indique le titre approximatif de l'alliage.

On pèse ensuite avec exactitude 0^{sr},500 d'alliage, on l'introduit dans un petit morceau de papier avec la quantité voulue d'argent.

On pèse également le plomb nécessaire à la coupellation, et on le porte dans une coupelle bien rouge; lorsque le plomb est *découvert*, c'est-à-dire que sa surface est nette et brillante, on y ajoute l'alliage ainsi que l'argent. Les phénomènes indiqués dans la coupellation de l'argent se représentent avec quelques légères différences dans celle de l'or.

Lorsque le bouton s'est fixé, on l'enlève, on l'aplatit sur un tas d'acier, on le recuit, on le lamine, et on le recuit une seconde fois. La lame mince ainsi obtenue, roulée sur elle-même en spirale, constitue le cornet qu'il faut soumettre au départ, c'est-à-dire à l'action de l'acide azotique.

On introduit le cornet dans un petit matras d'essai et on le fait bouillir une première fois pendant 20 minutes avec 30 à 35 gr. d'acide azotique à 22° Baumé, et une seconde fois pendant 10 minutes avec 25 à 30 gr. du même acide à 32° Baumé. Un acide trop concentré employé en premier lieu pourrait déchirer le cornet.

Après cette double ébullition, on lave le cornet à deux reprises avec de l'eau distillée; on remplit entièrement d'eau le matras, et on le renverse avec précaution dans un petit creuset d'argile où le cornet tombe sans se briser. On décante l'eau qui recouvre l'or, et on porte le creuset à une température rouge, mais insuffisante toutefois pour fondre le métal. Le poids du cornet donne le titre de l'alliage.

Le cornet qui a subi l'action de l'acide azotique, est volumineux, d'un brun jaunâtre et excessivement friable; il serait impossible de le toucher avec les doigts sans le briser; on ne doit le manier que sous l'eau; le recuit rapproche les particules de l'or et leur donne de l'adhérence.

Pendant le recuit, le cornet, sans changer de forme, diminue de 2 à 3 fois de volume.

Le départ exécuté convenablement ne laisse avec l'or que des traces d'argent qui produisent une légère surcharge sur les alliages très riches en or qui n'ont exigé que peu de plomb pour leur coupellation.

Lorsque l'alliage est au contraire très chargé de cuivre, cette surcharge se trouve dissimulée par l'absorption de l'or dans la coupelle.

Pour les titres intermédiaires, la surcharge et la perte peuvent se compenser, et donnent un titre exact.

Les expériences synthétiques rapportées dans le tableau suivant, peuvent servir de base à une table de compensation qui permettrait, au moyen d'une correction, d'obtenir toute l'exactitude que comporte la coupellation de l'or.

Titres vrais de l'or.	Titres obtenus.	Différences.
900	900,25	0,25
800	800,50	0,50
700	700	0,0
600	600	0,0
500	499,50	0,50
400	399,50	0,50
300	299,50	0,50
200	199,50	0,50
100	99,50	0,50

Les expériences consignées dans ce tableau ont été faites avec des mélanges d'or et de cuivre purs et coupellés avec les quantités de plomb indiquées page 686.

Pour éviter les surcharges que présente toujours l'or à des titres élevés et surtout l'or fin, il faut laminer le cornet avec soin, le recuire com-

plètement et le soumettre à trois traitements successifs par l'acide azotique. Sans cette précaution l'or pur ou à 1000 millièmes, ressortirait au titre de 1000,25, — 1000,50 et quelquefois même 1001.

ANALYSE DU DORÉ.

On sait que le doré est un alliage formé d'or, d'une forte proportion d'argent et d'une petite quantité de cuivre.

L'argent contenu dans ces alliages peut être dosé par la voie humide toutes les fois que l'or n'excède pas 2 à 300 millièmes. Seulement, pour enlever à l'or les dernières traces d'argent qu'il pourrait retenir, il faut réduire l'alliage en lames très minces et le faire bouillir avec de l'acide azotique concentré, avant de précipiter la dissolution par le sel marin normal. On dose l'or dans une seconde expérience, en passant l'alliage à la coupelle, et soumettant le bouton de retour au départ ordinaire par l'acide azotique.

Lorsqu'on apprécie l'argent par la différence entre le poids du bouton de retour et celui de l'or, il faut avoir la précaution de passer à la coupelle un témoin à côté de l'alliage, car le bouton éprouve toujours une surcharge due à la présence de l'or.

Il est également très important d'examiner les lingots de doré avant de les analyser, afin de s'assurer s'ils présentent des indices de *rochage*. M. Levol a reconnu en effet que les parties *rochées* sont toujours moins riches en or. Les lingots qui ont éprouvé le rochage doivent être essayés à la goutte.

Le tableau suivant montre, d'après les expériences de M. Levol, la différence qui peut exister, dans un alliage d'or et d'argent, entre la partie rochée et la masse restante.

	Partie rochée.	Masse restante.
Argent. . .	902	863
Or.	98	137
	<hr/>	<hr/>
	1000	1000
Argent. . .	962	941
Or.	38	59
	<hr/>	<hr/>
	1000	1000
Argent. . .	958	938
Or.	42	62
	<hr/>	<hr/>
	1000	1000
Argent. . .	851	931
Or.	49	70
	<hr/>	<hr/>
	1000	1000

Analyse des alliages d'or, d'argent, de platine et de cuivre.

On passe cet alliage à la coupelle avec du plomb à une température un peu supérieure à celle des essais d'argent et de cuivre. La perte de poids après la coupellation indique la proportion du cuivre.

L'alliage est coupellé avec une nouvelle quantité d'argent, à moins qu'il ne contienne déjà une grande quantité de ce métal. Le bouton, après avoir été martelé et laminé, est traité par l'acide sulfurique qui dissout tout l'argent. Le résidu lavé et desséché donne par différence la proportion d'argent.

Ce résidu n'est plus formé que d'or et de platine. On le passe encore à la coupelle en y ajoutant une quantité d'argent six fois plus grande que celle du platine.

Le nouveau bouton est laminé et traité par l'acide azotique bouillant qui dissout le platine à la faveur de l'argent.

Le résidu donne l'or; on obtient le platine par différence.

Comme l'or pourrait retenir quelques millièmes de platine, on doit, pour s'assurer de l'absence de ce dernier métal, passer une dernière fois l'or à la coupelle avec de l'argent, et traiter de nouveau l'alliage par l'acide azotique.

Si l'acide azotique ne se colore pas, et si le poids de l'or reste invariable, on peut être sûr que tout le platine avait été enlevé. Dans le cas contraire, il faut s'en rapporter à la dernière pesée.

L'emploi des témoins est indispensable pour les alliages d'argent qui contiennent de l'or ou du platine; la présence de ces deux métaux détermine toujours une surcharge considérable dans le poids du bouton de retour, et fait porter beaucoup trop haut le titre de l'argent.

Le palladium empêche aussi l'argent de se séparer des derniers millièmes de cuivre.

AFFINAGE DES MÉTAUX PRÉCIEUX.

L'argent provenant de l'exploitation des mines d'Amérique, les anciennes monnaies d'Europe, certaines piastres du Mexique et du Pérou, les lingots provenant des déchets d'orfèvre, contiennent du cuivre et de l'or. L'affinage de cet alliage triple a pour but de séparer l'or et l'argent, et de faire passer le cuivre à l'état de sulfate. Cette opération, telle qu'elle est pratiquée aujourd'hui dans plusieurs grandes usines, a atteint un degré de simplicité tel, qu'on peut affiner avec avantage des alliages qui contiennent moins d'un demi-millième de leur poids d'or (1).

L'argent aurifère, après avoir été fondu et grenailé dans l'eau, est introduit dans une chaudière en platine, où on le fait bouillir avec 2 fois

(1) D'après M. Barré, on affine quelquefois, dans l'usine de Belleville, des lingots qui ne contiennent que 4 décigrammes d'or par kilogramme d'argent.

à 2 fois et demie son poids d'acide sulfurique à 66°. L'opération faite sur 35 à 40 k. de grenailles d'alliage dure 3 à 4 heures; on juge qu'elle est terminée, lorsque l'effervescence a cessé et que l'acide sulfurique commence à distiller.

L'acide sulfurique produit, en attaquant l'alliage, un dégagement abondant d'acide sulfureux qu'on perd, en général, dans l'atmosphère, mais qu'il est mieux de recueillir dans une chambre de plomb où on le transforme en acide sulfurique. Les équations $2(\text{SO}^3, \text{HO}) + \text{Ag} = \text{AgO}, \text{SO}^3 + \text{SO}^2 + 2\text{HO}$ et $\text{Cu} + 2(\text{SO}^3, \text{HO}) = \text{CuO}, \text{SO}^3 + \text{SO}^2 + 2\text{HO}$, montrent que la quantité d'acide sulfurique qui passe à l'état d'acide sulfureux est précisément égale à celle qui entre dans la composition des sulfates d'argent et de cuivre. Avant de se rendre dans la chambre de plomb ou de se perdre dans l'air, les gaz et les vapeurs passent d'abord dans un tuyau de plomb horizontal d'un développement de 8 à 10 mètres, communiquant avec un réservoir en plomb où viennent se condenser l'acide sulfurique entraîné ou distillé et une certaine quantité de sulfate d'argent. Cet acide, fortement chargé d'acide sulfureux, marque de 40 à 45°.

Lorsque la dissolution est terminée, on introduit dans la chaudière 2 k. à 2 k. et demi d'acide sulfurique à 58° provenant de la concentration des eaux acides du sulfate du cuivre. Après quelques instants d'ébullition, on retire la chaudière du feu, et on l'abandonne au repos pendant une demi-heure. L'or se précipite; on décante dans un vase la dissolution qui contient des sulfates de cuivre et d'argent, et on l'étend d'eau jusqu'à ce qu'elle marque environ 25 à 30° à l'aréomètre.

Cette dissolution est introduite dans une grande chaudière en plomb où l'on fait arriver de la vapeur, et on la met en contact avec des lames de cuivre. L'argent se précipite sous la forme de petits cristaux (*chaux d'argent*); on juge qu'il ne reste plus d'argent en dissolution, lorsqu'une petite quantité de la liqueur filtrée et essayée dans un verre avec quelques gouttes de sel marin ne se trouble plus.

Dans quelques usines, on laisse écouler les eaux dans des citernes en plomb, et on les abandonne au repos pendant plusieurs jours, en les laissant en contact avec des lames de cuivre, afin de précipiter les dernières traces d'argent.

Lorsque les matières argentifères et aurifères sont à bas titre, les dissolutions sulfuriques sont troubles et laissent au fond des vases et des marmites à décanter, un dépôt considérable contenant des sulfates d'argent et de cuivre mêlés à de l'or excessivement divisé.

Ces dépôts sont étendus d'eau et versés dans une chaudière particulière; on les précipite par le cuivre, on lave le nouveau dépôt, on le sèche, et après l'avoir fondu, on le traite par l'acide sulfurique. Les dissolutions claires provenant de ces deux opérations sont versées dans la chaudière à précipiter l'argent.

On a recours quelquefois à un autre procédé plus rapide pour traiter les dépôts qui se rassemblent difficilement. On les lave à l'eau chaude, et on les abandonne au repos ; le précipité consistant en or métallique, mêlé encore à du sulfate d'argent, est mis à égoutter, et traité ensuite dans le vase de platine par de l'acide sulfurique ; on obtient ainsi une dissolution d'argent très limpide. Le dépôt d'or se forme avec facilité et se rassemble au fond du vase. On le traite à deux reprises par de l'acide sulfurique, et après l'avoir bien lavé, il ne reste plus qu'à le fondre. La dissolution d'argent est versée ensuite dans le vase à précipiter.

Lorsqu'au lieu de dissoudre l'argent dans des vases en platine, on se sert de chaudières en fonte, on peut opérer indifféremment sur des grenailles ou des lingots d'argent, et exécuter l'opération sur une quantité d'argent aurifère s'élevant jusqu'à 2 ou 300 kilogrammes à la fois. Comme l'altération des chaudières en fonte est moins à craindre que celle des vases de platine, on peut employer des acides moins purs ; l'expérience a démontré en outre, que la dissolution des lingots dans des chaudières en fonte, exigeait moins d'acide que lorsqu'on opère dans des chaudières en platine.

Les dissolutions sont jetées presque bouillantes dans une chaudière en plomb couverte et remplie aux deux tiers d'eaux-mères de sulfate de cuivre. On les chauffe à 100° avec un jet de vapeur continu jusqu'au moment où le liquide est saturé de sulfate d'argent.

Le jet de vapeur étant supprimé, la liqueur, après un repos d'une heure, est décantée dans une chaudière à précipiter l'argent, au moyen d'un siphon ou d'un robinet placé à 25 ou 30 centimètres du fond de la chaudière, où l'or s'est déposé. Après plusieurs lavages successifs, on enlève cet or, on le traite par l'acide sulfurique dans un vase de platine, on le lave et on le fond.

L'argent précipité par le cuivre, est lavé avec soin, séché dans une chaudière en fonte, sur un feu de coke, ou comprimé à la presse hydraulique ; on en forme des espèces de lingots qui acquièrent par la pression de l'éclat et de la cohésion, mais qui retiennent encore 8 à 10 p. 100 d'eau. On les chauffe graduellement avant de les fondre, afin que les creusets n'éclatent pas ; on coule ensuite l'argent en lingots.

L'argent d'affinage ne contient plus que des traces impondérables d'or ; mais il est encore allié à cinq ou six millièmes de cuivre.

L'or, provenant de l'affinage, est ordinairement purifié par deux traitements à l'acide sulfurique concentré, ainsi que nous l'avons déjà dit. On l'affine quelquefois d'une manière plus complète, mais moins économique, en le fondant avec trois fois son poids d'argent, et traitant l'alliage par l'acide azotique bouillant. Le résidu insoluble est lavé avec soin et fondu.

L'or, sortant des ateliers d'affinage, est au titre d'environ $\frac{995}{1000}$.

La dissolution acide du sulfate de cuivre séparée par décantation de la *chaux* d'argent contient indépendamment du cuivre qui existait dans les lingots avant leur affinage, la quantité de sulfate de cuivre qui provient de la décomposition du sulfate d'argent par le cuivre. On l'évapore dans des chaudières en plomb jusqu'à ce qu'elle marque environ 40° à l'aréomètre. Il se dépose par le refroidissement de petits cristaux confus d'un sel d'un bleu pâle qui est du sulfate de cuivre en partie anhydre. L'eau-mère fournit de nouvelles quantités du même sel par des évaporations successives, et l'on obtient en dernier lieu une liqueur d'une couleur foncée marquant 52° Beaumé, qui n'est plus pour ainsi dire que de l'acide sulfurique aqueux. On fait rentrer cet acide dans la fabrication.

Le sulfate de cuivre qui a cristallisé dans une liqueur qui contient beaucoup d'acide sulfurique libre ne saurait être livré au commerce dans cet état. On le redissout dans l'eau; lorsque la dissolution marque 42° à l'aréomètre, elle laisse déposer par le refroidissement de beaux cristaux bleus de sulfate de cuivre, presque pur, contenant 5 équivalents d'eau de cristallisation.

La levée de ce sel n'a lieu qu'après plusieurs jours afin que les cristaux, ayant un certain volume, puissent être enlevés plus facilement. Les cristallisoirs sont en plomb; ils ont ordinairement 1 mètre de hauteur sur 1 mètre et demi à 2 mètres de longueur, et 1 mètre de largeur.

On doit autant que possible éviter l'emploi du cuivre et du fer dans la confection des vases et instruments divers dont se compose un atelier d'affinage. Dans la fabrique dirigée par M. Barré, les pompes qui servent à monter les dissolutions acides de sulfate de cuivre sont faites avec un alliage de plomb et d'étain durci par une petite quantité d'antimoine.

Le sol des ateliers est lui-même en plomb, et il peut être lavé avec facilité.

Les creusets dans lesquels on fond l'argent, sont en terre de Picardie, très légers, réfractaires: ils n'éclatent presque jamais, et peuvent contenir de 70 à 90 kilogrammes d'argent. Leur prix varie de 40 à 60 centimes. Leur paroi très mince permet de les porter rapidement au rouge. On évalue à 15 centimes tout au plus la dépense et la perte occasionnée par la fusion et la mise en lingot d'un kilogramme d'argent. Le conduit horizontal qui communique des fourneaux de fusion à la cheminée de l'usine, doit présenter un développement considérable afin que l'argent entraîné par l'air ou volatilisé puisse se condenser.

Les tentatives faites à la monnaie de Lille pour substituer le fer au cuivre dans la précipitation de l'argent, n'ont pas eu de résultat satisfaisant. Toutefois, à défaut de cuivre, on pourrait employer le fer.

Lorsque la proportion d'argent ne s'élève pas au-delà de 200 à 300 millièmes dans les alliages aurifères, au lieu de traiter directement ces alliages par l'acide sulfurique, on les grille au rouge sombre, surtout lorsqu'ils sont dans un grand état de division. On les fait ensuite chauffer avec de l'acide sulfurique faible qui dissout le cuivre oxidé, et le résidu métallique, dont le titre s'est ainsi élevé à 500 ou 600 millièmes, est affiné à la manière ordinaire.

Le mode d'affinage par l'acide sulfurique a été pratiqué pour la première fois par M. Dizé.

On évalue à 1608 millions la valeur des pièces d'argent aurifères frappées en France antérieurement à 1824, époque à laquelle le procédé d'affinage par l'acide sulfurique a été découvert.

Ces pièces contiennent un peu moins d'un millième (90 ou 95 centièmes de millième) d'or, ce qui élève de 16 à 18 millions de francs la valeur de cet or en supposant que les deux tiers environ de ces monnaies d'argent se trouvent encore dans la circulation.

Toutefois il faut dire que depuis longtemps les pièces de 5 francs aurifères, triées parmi les plus lourdes, ont été démonétisées par le commerce; on peut évaluer à 200 millions les pièces qui ont subi l'opération de l'affinage.

Il serait à désirer, dans l'intérêt public, que la refonte complète des pièces d'argent aurifères eût lieu le plus promptement possible. L'or qu'elles contiennent paierait la plus grande partie des dépenses que cette grande opération nécessiterait.

EXTRACTION DE L'OR.

L'or se trouve toujours à l'état natif ou combiné avec quelques métaux, principalement avec l'argent et le tellure.

Il est ordinairement cristallisé en cubes, ou en octaèdres ou sous des formes qui en dérivent; on le rencontre aussi en lamelles, en paillettes ou ramifications. On l'observe, mais assez rarement, en masses isolées, qui portent le nom de *Pépites*.

M. de Humboldt cite une pépite provenant des mines du Pérou qui pesait 12 kilogrammes.

L'or se trouve associé à la pyrite de fer, au sulfure de cuivre, à la galène, à la blende, au mispickel, au cobalt gris, au manganèse lithoïde, au tellure natif, à la malachite, à l'argent sulfuré, à l'argent rouge, au sulfure d'antimoine.

Il se rencontre dans les terrains primitifs, dans les terrains de transition, dans les trachites, les trapps et les terrains de transport formés en général de fragments et de cailloux roulés, quartzeux, liés entre eux par un ciment argilo-ferrugineux et contenant des débris de roches primitives, du fer oxidé magnétique.

Les mines d'or les plus riches sont les filons de sulfure d'argent aurifère qui traversent les terrains intermédiaires ; telles sont les mines du Mexique, du Pérou, de Hongrie et de Transylvanie et des monts Ours en Sibérie.

L'or disséminé en paillettes dans des sables argileux et ferrugineux, forme des sables aurifères qui sont charriés par un très grand nombre de rivières et que l'on exploite souvent avec avantage.

Les sables les plus riches sont au Brésil ; ils y couvrent un espace immense, et contiennent du platine, des diamants, etc. On cite aussi ceux du Chili, de la Nouvelle-Grenade, du Mexique et du Pérou.

Il existe en Europe un grand nombre de sables aurifères, mais beaucoup moins riches que ceux d'Amérique.

En France, les rivières aurifères sont très nombreuses ; nous citerons l'Ariège, le Gardon, la Cèze, le Rhône aux environs de Genève, le Rhin près de Strasbourg, la Garonne près Toulouse, l'Hérault près Montpellier, etc. Ces sables ne sont pas assez riches pour être exploités.

L'or s'extrait des terrains d'alluvion ou des filons par des procédés qui ont été décrits par M. Boussingault.

OR DES TERRAINS D'ALLUVION.

L'alluvion aurifère est soumise à un courant d'eau assez rapide dans un canal étroit.

Les matières terreuses sont enlevées facilement par l'eau. Lorsqu'il ne reste plus que du gravier, le lavage se termine dans un grand plat de bois de forme conique ; on obtient d'abord un sable ferrugineux qui, soumis à un second lavage, donne de l'or en poudre.

Lorsque l'or contient des grains de platine, on l'amalgame en le frottant sous l'eau avec du mercure ; dans ce cas l'or seul se dissout dans le mercure ; l'amalgame est soumis ensuite à la distillation.

L'or de Choco contient environ 12 p. 100 de platine en grains.

OR DES FILONS.

L'or des filons se trouve ordinairement mélangé à la pyrite de fer, à l'oxyde de fer, à la blende, au sulfure d'antimoine, etc.

En Amérique, tout minerai qui contient $\frac{1}{30000}$ d'or est soumis à l'exploitation.

On extrait l'or :

- 1° Par la fonte ;
- 2° Par le lavage ;
- 3° Par l'amalgamation.

Le traitement par la fonte consiste à fondre le minerai, soit seul, soit avec des matières plombifères, de manière à former des mattes qui sont soumises à l'action du plomb fondu qui s'allie à l'or. L'or est ensuite séparé par coupellation.

L'extraction de l'or par lavage est une opération dans laquelle le minerai, après avoir été grillé dans un fourneau à réverbère, est soumis au lavage dans des plats de bois, et débarrassé ainsi des matières étrangères plus légères que l'or et qui se trouvent entraînées par les lavages.

L'amalgamation convient à tous les minerais.

Cette méthode consiste à broyer le minerai avec du mercure au moyen d'un moulin, qui ressemble beaucoup à celui que l'on emploie pour broyer le sable dans les fabriques de porcelaine.

On fait arriver un courant d'eau continu sur le minerai, afin d'enlever les matières étrangères; on retire l'amalgame à mesure qu'il se forme; On le filtre pour le séparer du mercure en excès, et on le soumet ensuite à la distillation. On obtient ainsi de l'or argentifère.

Pour séparer l'or de l'argent, on chauffe l'alliage au rouge obscur dans un vase poreux, pendant 24 ou 30 heures, avec un ciment composé de sel marin et de brique pilée; l'or se débarrasse alors de presque tout l'argent qu'il contient; l'argent passe dans le ciment à l'état de chlorure, d'où il est extrait par l'amalgamation.

On admet généralement que dans cette opération l'air humide réagit sur le sel marin, en présence de la silice, forme de l'acide chlorhydrique qui attaque l'argent et le transforme en chlorure d'argent.

Après ce traitement, l'or retient encore de l'argent: pour l'obtenir parfaitement pur, on le soumet à une opération qui porte le nom de *départ*, et qui repose sur le même principe que l'affinage.

DORURE.

L'or a de tout temps été employé, à cause de son inaltérabilité et de son vif éclat, pour la décoration des édifices, des habitations et de tous les objets de luxe. On dore le marbre, la pierre, la porcelaine, le verre, le bois, le plâtre, le carton, le papier, le cuir, les métaux usuels, l'argent, le cuivre, le fer, l'étain, le zinc et leurs alliages, tels que le bronze, le laiton et le maillechort.

Nous décrirons succinctement les divers procédés de dorure.

Dans la dorure sur verre et sur porcelaine, on emploie l'or en poudre fine broyé avec du borax et de l'essence de térébenthine: on l'applique le plus souvent par le pinceau, à la manière des couleurs; on passe ensuite la pièce dorée à un feu de moufle.

On dore le bois, le plâtre, la pierre, les statues, les grilles, les balcons, etc., en appliquant l'or en feuilles sur les objets d'abord recouverts

de plusieurs couches d'impression, c'est-à-dire, d'huile de lin lithargirée mélangée à de la céruse et à de l'essence de térébenthine, et d'une couche de *mordant* qui consiste en huile de lin siccativée, additionnée d'un peu de vernis au copal dur. On passe ensuite un vernis à l'esprit de vin sur la couche d'or.

Pour dorer le marbre, on se dispense de mettre les couches d'impression; on le lessive, on applique à sa surface une couche de vernis gras, puis une couche de mordant et ensuite l'or.

Le mordant que l'on emploie pour dorer sur le cuir, pour imprimer des lettres d'or sur la couverture des livres, etc., se fait avec du blanc d'œuf; on fixe l'or en feuilles, en faisant chauffer les fers d'impression, afin de coaguler l'albumine.

Pour appliquer l'or sur les métaux, on emploie trois méthodes que nous examinerons successivement :

- 1° La dorure au mercure;
- 2° La dorure par immersion ou au trempé;
- 3° La dorure galvanique.

DORURE AU MERCURE.

Ce procédé de dorure, connu des anciens, a été décrit par Pline le naturaliste. Il consiste à recouvrir les pièces que l'on veut dorer d'un amalgame d'or, de manière à former un amalgame double; on chauffe pour volatiliser le mercure, et il reste à la surface des pièces une couche mince d'un alliage d'or et du métal sous-jacent. Ce procédé n'est applicable qu'aux métaux qui se laissent attaquer par le mercure, et qui résistent, sans se fondre, à la température de son ébullition. On l'emploie pour dorer l'argent et le cuivre, ou plutôt le laiton et le bronze.

Cependant, depuis Boyle, qui a imaginé de revêtir préalablement le fer d'une couche mince de cuivre en le trempant dans une dissolution chaude de sulfate de cuivre, on a quelquefois doré au mercure des objets en fer ou en acier.

La dorure que l'on exécute le plus souvent est celle du bronze.

L'amalgame que l'on emploie est composé d'environ 33 parties de mercure et 67 parties d'or.

Les pièces, avant d'être soumises à la dorure, doivent être successivement *recuites*, *dérochées* et *décapées*.

Le *recuit*, qui a pour but de décomposer les matières grasses dont les pièces sont toujours imprégnées en sortant des mains de l'ouvrier, s'opère dans des espèces de mouffes cylindriques en briques : un grillage en fer, placé à une certaine distance des briques, maintient le charbon, et laisse intérieurement un espace vide où l'on suspend les objets.

Pendant le recuit, les pièces se recouvrent d'une couche d'oxide que

l'on enlève en les plongeant, lorsqu'elles sont encore chaudes, dans de l'acide sulfurique très étendu; cette opération se nomme *dérochage*.

Au sortir du bain d'acide sulfurique, les pièces sont encore irisées; on les soumet alors au *décapage*; cette opération consiste à plonger rapidement les pièces dans de l'acide azotique, contenant une petite quantité d'acide sulfurique, dans lequel on a jeté un peu de chlorure de sodium. Les pièces sont alors lavées à grande eau et séchées dans de la sciure de bois; on les soumet ensuite à la dorure.

Pour que la couche d'or adhère au cuivre, on doit recouvrir la pièce d'une dissolution d'azotate de mercure qui, se trouvant réduit par le cuivre, produit une couche de mercure qui s'amalgame. A cet effet, l'ouvrier plonge dans la dissolution mercurielle son *gratte-bosse*, espèce de pinceau fait avec des fils de cuivre assez fins, et le passe sur l'objet à dorer; il prend ensuite de l'amalgame d'or avec son gratte-bosse, et l'applique sur le bronze. Lorsqu'il juge que la couche d'amalgame est assez épaisse, il lave la pièce et la soumet à l'action du feu, qui volatilise le mercure en laissant l'or sur le cuivre.

La volatilisation du mercure doit s'opérer lentement; pendant cette opération, l'ouvrier a le soin de retirer de temps en temps la pièce du feu, et de la frapper avec une brosse, afin d'étendre l'amalgame uniformément. Quand cette opération est terminée, la pièce est lavée et ensuite fortement frottée avec un gratte-bosse que l'on trempe dans du vinaigre.

On procède alors à la *mise en couleur*: cette opération a pour objet de donner aux pièces les différents aspects que réclame le commerce.

Lorsque toute la surface de la pièce doit être entièrement brillante, on la polit avec un *brunissoir*; cet instrument consiste en une dent de loup ou de chien, ou plus souvent en un morceau d'hématite enchâssé dans un manche. On lave ensuite la pièce et on la sèche avec soin.

Le mercure, en se volatilisant, ne laisse pas l'or à la surface du cuivre sous la forme d'une couche continue; le métal présente au contraire une infinité de petites aspérités qui produisent l'état *mat*. En brunissant les pièces dans certaines parties, on obtient des effets heureux par le mélange du mat et du brillant. Les parties mates sont réservées au moyen d'une *épargne* étendue au pinceau, et qui consiste en un mélange de blanc d'Espagne, de cassonnade et de gomme. Après le brunissage, on enlève l'épargne, d'abord par une calcination qui la carbonise, et ensuite en chauffant de nouveau la pièce recouverte d'un mélange de 10 p. de sel marin, 25 p. d'azotate de potasse et 35 p. d'alun; on chauffe jusqu'à ce que la couche saline entre en fusion.

On plonge enfin la pièce dans l'eau froide, et on la passe dans de l'acide azotique faible.

Pour donner à l'or l'aspect de l'*or moulu*, on frotte légèrement la

pièce avec le gratte-bosse, et on la chauffe à une température moins élevée que pour donner le mat. La pièce étant un peu refroidie, on étend à sa surface avec un pinceau un mélange de sel marin, d'alun et d'oxide de fer, en ayant soin de ne pas toucher aux parties brunies. On la chauffe ensuite sur des charbons ardents jusqu'à ce qu'elle commence à brunir, et on la plonge dans un bain d'acide azotique faible.

Pour donner à un bronze la teinte d'*or rouge*, on suspend la pièce par un fil de fer, dans une composition connue sous le nom de *cire des doreurs*, et formée de cire jaune, d'ocre rouge, de vert-de-gris et d'alun.

On l'expose ensuite à un feu vif, et on la passe dans du vinaigre ou de l'acide azotique étendu; on la sèche enfin avec soin.

Dans la dorure au mercure, la quantité d'or que l'on fixe sur les pièces par décimètre carré est de 0^{sr},260 au plus et 0^{sr},042 au minimum.

DORURE PAR IMMERSION OU AU TREMPÉ.

Ce procédé consiste à plonger pendant quelques instants les objets convenablement préparés dans une dissolution d'or, d'où on les retire complètement dorés.

Dans le courant du dernier siècle, Baumé avait employé une dissolution de perchlorure d'or pour dorer le cuivre et le fer, et particulièrement les pièces d'horlogerie; mais cette méthode n'eut aucun succès à cause de l'imperfection de la dorure, qui était due à l'état acide de la liqueur employée.

En 1836, M. Elkington substitua à la dissolution acide, une dissolution alcaline d'or; à dater de cette époque, la dorure a subi une véritable révolution.

La dorure par immersion comprend quatre opérations distinctes :

- 1° La préparation du bain ;
- 2° La préparation des bijoux ;
- 3° La dorure ;
- 4° La mise en couleur.

Préparation du bain.

On dissout 100 gr. d'or laminé dans une eau régale composée de 250 gr. d'acide azotique pur à 36°, 250 gr. d'acide chlorhydrique également pur, et 250 gr. d'eau distillée.

On fait chauffer 20 litres d'eau dans une marmite de fonte, dorée intérieurement par les opérations précédentes, et on y ajoute 3 kilogr. de bicarbonate de potasse. On jette également, mais par petites portions, 3 kil. de ce sel dans la dissolution de chlorure d'or qui a été mise dans une capsule de porcelaine.

Il se fait une vive effervescence ; on verse ensuite la liqueur dans la marmite de fonte. On fait bouillir la dissolution pendant deux heures , en ayant le soin de remplacer l'eau à mesure qu'elle s'évapore ; le bain est alors préparé pour la dorure.

Dans ce bain, le bicarbonate de potasse peut être remplacé par d'autres sels alcalins de potasse ou de soude, tels que les cyanures, les phosphates, les pyrophosphates et les borates ; il faut seulement varier les proportions et employer le bain à un certain état de concentration.

L'emploi des pyrophosphates a été indiqué pour la première fois par MM. Roseleur et Lanaux.

Préparation des bijoux.

Les bijoux, avant d'être dorés, doivent être soumis au *recuit*, au *dérochage*, au *décapage* et au *ravivage*.

Le *ravivage* a pour but de raviver les surfaces métalliques qui, depuis le décapage, se sont légèrement ternies au contact de l'air. Cette opération se fait au moment même de produire la dorure, en passant les pièces dans un mélange d'acide et de sel marin.

Les proportions suivantes sont celles que l'on emploie le plus ordinairement : 40 p. d'acide sulfurique à 60°, 40 p. d'acide azotique à 36°, 1 p. de sel marin ; le mélange doit être fait plusieurs heures avant d'être employé.

L'aspect brillant ou mat des bijoux, dans la dorure au trempé, dépend du mode de décapage auquel les pièces ont été soumises.

Le *brillant* se prépare en opérant comme nous venons de l'indiquer ; pour obtenir le *mat*, il faut plonger les bijoux déjà décapés dans une liqueur formée de parties égales d'acide azotique et d'acide sulfurique, et contenant en outre une certaine quantité de sulfate de zinc.

Les bijoux, en sortant de ce bain, sont lavés et séchés dans de la sciure de bois chaude ; ils conservent leur aspect mat après la dorure, pourvu que l'on fasse le ravivage très rapidement, sans laisser les acides mordre fortement sur les pièces.

Quelquefois le ravivage n'est pas assez parfait pour que la dorure soit suffisamment belle, ou bien le bain ne donne pas aux bijoux le ton d'or que l'on exige dans le commerce. Ce cas se présente surtout quand le bain aurifère a servi depuis longtemps, et particulièrement quand on y a ajouté un acide.

On corrige alors le ton de la dorure par une immersion préalable des bijoux dans une dissolution étendue d'azotate de mercure. Cette immersion se fait aussi quelquefois après le dépôt d'une première couche d'or, de manière à pouvoir augmenter l'épaisseur de la dorure.

Dorure.

Pour opérer la dorure, on dispose à droite de la marmite renfermant le bain aurifère, une terrine contenant la liqueur à raviver, deux terrines d'eau, et au besoin une terrine contenant une dissolution d'azotate de mercure et une nouvelle terrine d'eau; à gauche de la marmite, on place deux ou trois terrines d'eau.

L'ouvrier doreur prend alors les objets à dorer, les enfile dans un crochet, les plonge successivement dans la terrine à raviver, dans les terrines d'eau, au besoin dans la terrine à azotate de mercure, et ensuite dans le bain à dorer; il les laisse environ une demi-minute dans le bain aurifère; au bout de ce temps, l'épaisseur de la couche d'or n'augmente plus (1).

L'ouvrier passe enfin les pièces dans les terrines de gauche qui contiennent de l'eau, et les fait sécher dans de la sciure de bois chaude.

Le bain laisse déposer, pendant l'ébullition et surtout pendant l'opération de la dorure, un précipité noir dont on se débarrasse par décantation quand il est devenu trop abondant.

Ce dépôt est formé, d'après M. Barral, de carbonate de chaux, de carbonate de cuivre hydraté, de pourpre de Cassius, de chlorure de potassium; le pourpre de Cassius provient de l'étain qui entre toujours dans les soudures des bijoux que l'on dore; le précipité ne se forme pas pendant l'ébullition, quand on a soin d'employer, pour composer le bain, de l'eau qui ne contient pas de sels de chaux.

Mise en couleur.

L'opération appelée *mise en couleur* a pour but de donner à l'or plus de brillant et d'éclat.

Pour mettre en couleur, on plonge les objets déjà dorés dans une dissolution composée de 6 p. de nitre, 2 p. de sulfate de fer, et 1 p. de sulfate de zinc. On fait ensuite sécher les objets sur un feu clair, et on les plonge de nouveau dans l'eau.

Le procédé de dorure au trempé qui vient d'être décrit, ne s'applique bien jusqu'à présent qu'aux objets estampés, c'est-à-dire à ceux qui sont faits en cuivre laminé.

Les fontes de cuivre ne prennent pas une dorure d'un ton commercial. La dorure au trempé ne présente pas la solidité de la dorure au mercure; mais dans la plupart des cas, cette solidité est suffisante, surtout pour les petites pièces et toutes celles qui doivent être livrées au commerce à un prix très bas.

Par cette nouvelle méthode, la dorure du kilogramme ne coûte que

(1) L'or déposé sur les métaux par la méthode du trempé ne s'élève jamais au-delà de 45 milligrammes par décimètre carré.

18 à 20 fr. ; par l'ancien procédé, elle coûtait souvent jusqu'à 120 francs pour les cuivres estampés ; de plus, lorsque les pièces étaient minces et délicates, elles résistaient difficilement à l'action du mercure.

Il existe dans le commerce des objets dorés, soit par immersion, soit au moyen de l'amalgame d'or ; il est donc utile de pouvoir distinguer le mode de dorure qui a été employé, puisque la solidité de la dorure n'est pas, comme nous l'avons dit, la même dans les deux cas.

On doit à M. Barral un procédé qui permet de reconnaître facilement par quelle méthode la dorure a été appliquée.

On dissout lentement les pièces à essayer dans l'acide azotique étendu ; le cuivre entre en dissolution et laisse une pellicule qui conserve la forme de l'objet. Lorsque les objets ont été dorés au mercure, la pellicule d'or est toujours noire sur la partie qui se trouvait en contact avec le cuivre ; pour les objets dorés au trempé, la pellicule est brillante des deux côtés. Cette différence est due à la présence d'un alliage d'or et de cuivre formé à la surface des pièces dans la dorure au mercure, tandis que dans la dorure au trempé il se fait une simple superposition d'une couche d'or sur cuivre sous-jacent.

Pendant longtemps la dorure au trempé n'a été appliquée qu'aux bijoux de cuivre ; l'argent, le platine, le maillechort, immergés dans le bain, ne prenaient pas d'or. M. Barral a fait voir qu'en mettant des pièces d'argent, de platine ou de maillechort en contact avec des fils de cuivre ou de zinc, on peut obtenir une dorure, dont l'épaisseur augmente avec le temps de l'immersion ; ce fait rentre dans les phénomènes de précipitations métalliques en présence de deux métaux pouvant former un couple voltaïque.

THÉORIE DE LA DORURE AU TREMPÉ.

M. Dumas, dans son rapport fait à l'Académie des sciences sur les procédés de dorure de MM. Elkington et de Ruolz, a admis que, pendant l'ébullition du bain de bicarbonate de potasse aurifère, le perchlorure d'or se changeait en protochlorure.

On a pensé d'abord que cette transformation avait lieu sous l'influence des matières organiques contenues dans la liqueur.

Les substances organiques dans la pratique de l'art de la dorure étant plutôt nuisibles qu'utiles, on a dû rechercher si la réduction du chlorure d'or de l'état maximum à l'état minimum de chloruration n'était pas due à une autre cause.

M. Barral a cherché à éclaircir cette question par l'expérience. Il a déterminé d'abord dans quel rapport le cuivre remplaçait l'or dans le bain Elkington ; il a vu que pour 2 équivalents d'or qui se déposent, 2 équivalents de cuivre entrent constamment en dissolution ; il a reconnu de

plus que les bains qui ont servi, contenaient toujours une certaine quantité de chlorate de potasse.

Il semble résulter de ces observations, que par une ébullition avec le bicarbonate de potasse, et en présence du cuivre, le perchlorure d'or doit perdre d'abord une partie de son chlore; autrement, les bijoux trempés produiraient, en réagissant sur le perchlorure d'or, 3 équivalents de bichlorure de cuivre en précipitant 2 équivalents d'or, d'après la formule suivante : $Au^2Cl^3 + 3Cu = Au^2 + 3CuCl$.

L'expérience prouve que la réaction se fait dans les rapports suivants : $Au^2Cl^3 + 2Cu = Au^2 + 2CuCl + Cl$.

La présence du chlorate de potasse dans les liqueurs, après la dorure, permet de croire que le troisième équivalent de chlore du perchlorure d'or est absorbé par le bicarbonate de potasse, de telle sorte que l'opération de la dorure au trempé pourrait être représentée, d'après M. Barral, par l'équation suivante : $6Au^2Cl^3 + 6(KO,2CO^2) + 12Cu = 12CuCl + 5KCl + KO,ClO^5 + 6Au^2 + 12CO^2$.

Dans cette réaction il se produirait donc du chlorure de potassium et du chlorate de potasse; il se dégagerait en outre de l'acide carbonique (ce qui a lieu en effet); l'or et le cuivre se remplaceraient équivalent à équivalent.

DORURE GALVANIQUE.

Les procédés de dorure galvanique ont pour but de précipiter sur un métal commun, en couches continues, adhérentes, inséparables et aussi épaisses qu'on le désire, non seulement de l'or, mais encore de l'argent, du platine, du cuivre, du zinc, du plomb, du fer, etc.

Pour résoudre ce problème si intéressant pour l'industrie, il suffit de dissoudre les métaux dans des agents convenables, de plonger dans la dissolution le métal destiné à être recouvert, et de se servir de l'électricité développée par la pile, comme agent de la précipitation.

Brugnatelli, dès 1830, a essayé de dorer l'argent en décomposant par la pile de l'ammonium d'or; au commencement de 1840, M. de La Rive chercha à dorer par la pile en se servant du chlorure d'or.

MM. Perrot, Boettger, Smee, etc., s'occupèrent de la même question, enfin M. Elkington ouvrit le premier une voie nouvelle à cette industrie, en employant les sels doubles d'or et de potasse ou de soude.

M. de Ruolz et plusieurs autres chimistes ont ajouté diverses liqueurs aurifères à la dissolution employée par M. Elkington.

Les procédés de dorure galvanique permettent de recouvrir d'or tous les métaux, mais ils exigent quelques préparations préalables qui varient avec la nature du métal sous-jacent.

Pour les bijoux de cuivre et les bronzes, on a recours au recuit, au dérochage et au décapage que nous avons déjà décrits, en parlant de la

dorure au mercure et de la dorure au trempé; la dorure galvanique n'exige pas de ravivage.

Les objets d'argent sont recuits et dérochés comme ceux de cuivre; ils sont ensuite frottés avec du blanc d'Espagne et de l'eau acidulée par du vinaigre et de l'acide azotique.

Le maillechort est recuit, déroché et décapé comme le cuivre.

Le fer et l'acier polis sont d'abord dépouillés par un lessivage dans de la potasse, des matières grasses qui souillent leur surface; ils sont ensuite décapés deux fois dans de l'acide azotique, et lavés dans l'eau. On enlève les parties noires qui les recouvrent, et qui consistent surtout en charbon mis à nu par l'action de l'acide azotique, en les frottant fortement avec de l'argile qui a été calcinée, puis pilée et tamisée très fin. Pendant longtemps on a cuivré préalablement le fer et l'acier, afin de pouvoir le recouvrir d'une couche d'or adhérente; on a reconnu depuis que l'on pouvait dorer directement le fer en employant un courant électrique énergique.

Pour obtenir le mat, on soumet les bijoux de cuivre à l'action des acides mélangés, comme dans le procédé de la dorure au trempé; le plus souvent, on donne le mat, après le dépôt métallique, par les procédés usités dans la dorure au mercure.

On ne met en couleur que les menus bijoux de cuivre; pour tous les autres objets, on se contente de gratte-bosser et de brunir après lavage et dessiccation complète dans de la sciure de bois chaude.

Lorsque l'on a déposé une couche d'or un peu épaisse, l'aspect brillant du métal sous-jacent n'apparaît plus, et on ne le reproduit qu'en employant les moyens mécaniques usités dans l'orfèvrerie.

Les piles employées dans l'industrie, pour les décompositions des liqueurs propres à la dorure, à l'argenture, et même à la galvanoplastie, sont celles de Wollaston; le zinc que l'on emploie est amalgamé. Ces piles se composent d'un sceau ou *tonnelet* en bois mastiqué dans lequel on place deux cylindres concentriques en zinc amalgamé et en cuivre qui ne se touchent pas. Nous donnons (pl. 24, fig. 2) le plan d'un élément.

A Épaisseur du bois du tonnelet.

a Distance de la paroi intérieure du tonnelet à la paroi extérieure du cylindre en cuivre.

B Distance de la paroi intérieure du cylindre en cuivre à la paroi extérieure du cylindre en zinc amalgamé.

b Épaisseur du cylindre en zinc.

C Épaisseur du cylindre en cuivre.

d Ouverture pratiquée dans toute la longueur du cylindre en zinc.

D Coins en bois pour maintenir les cylindres à distance.

E Cercles en fer.

Cet élément contient 8 1/2 litres d'eau acidulée par le huitième de son

volume d'acide sulfurique, de manière à ce que la liqueur marque 14° au pèse-acide.

Pour que les dissolutions métalliques que l'on décompose par le courant électrique conservent toujours la même quantité du métal à déposer, on a soin de suspendre dans le bain et d'attacher au pôle positif de la pile des électrodes solubles, c'est-à-dire des lames de métal qui se dissolvent à mesure que le métal en dissolution se fixe au pôle négatif sur l'objet à recouvrir.

Le bain à dorer est mis dans une grande cuve en bois (pl. 24, fig. 3 et 4) convenablement mastiquée. Au-dessus du bain, se trouvent des tiges en cuivre rouge dorées qui traversent la cuve dans toute sa longueur.

L'une de ces tiges communique avec le pôle positif, l'autre avec le pôle négatif.

La tige métallique mise en relation avec le pôle positif, supporte des lames d'or; l'autre tige supporte avec une tige en bois les tringles auxquelles on suspend les divers objets que l'on veut dorer.

Le nombre des éléments qu'il faut employer est en rapport avec la quantité des pièces sur lesquelles le dépôt doit se faire; l'habitude seule indique à l'ouvrier quand le courant est convenablement énergique.

Les bains que l'on emploie pour la dorure ou l'argenterie doivent être sans excès d'acide qui réagirait sur le métal à recouvrir, et surtout sur le cuivre, et s'opposerait à un dépôt en couches continues.

Le bain que l'on emploie le plus ordinairement pour dorer, se fait en dissolvant 100 grammes d'or dans l'eau régale; on précipite l'or par le cyanure de potassium; on décante, et on redissout le précipité dans une quantité convenable de cyanure de potassium (il en faut environ 750 gr.); on étend la liqueur de manière à en former dix litres; ce bain sert pour la dorure à froid.

Dans la dorure des bronzes, on trouve de l'avantage à opérer à une température d'environ 75 degrés; le bain a la même composition que le précédent, mais on l'étend de telle sorte qu'il n'y ait que 6 gr. d'or par litre de dissolution; on met donc 16 litres d'eau pour 100 grammes d'or et 750 grammes de cyanure de potassium.

La liqueur employée pour les bains d'or peut être variée d'un grand nombre de manières, en substituant au cyanure de potassium le cyanoferrure, le chlorure de sodium ou de potassium avec addition de potasse, l'iodure de potassium rendu alcalin, l'hyposulfite ou le sulfite de soude, etc.

Il résulte des expériences consignées dans le rapport de M. Dumas, que le dépôt de l'or est régulier, et qu'il est exactement proportionnel au temps de l'immersion; ce qui permet de juger de l'épaisseur de la dorure par la durée de l'opération.

Toutefois, comme la quantité d'or qui se dépose par chaque unité de temps dépend de l'intensité du courant électrique qui lui même peut varier, il faut, pour connaître la quantité du métal déposé, avoir recours à deux pesées faites avec une balance sensible, l'une avant, l'autre après l'immersion.

Le procédé de dorure à la pile permet d'opérer facilement des réserves, et convient par conséquent, mieux que tous les autres procédés de dorure, à l'ornementation et au mélange de différents tons d'or, d'argent, de platine, etc. Ce procédé est du reste le seul qui permette d'augmenter indéfiniment et à volonté l'épaisseur des couches d'or sur les parties qui, devant être soumises à un frottement plus considérable, exigent une plus grande solidité.

ARGENTURE.

Jusqu'à l'époque où M. Elkington a fait connaître ses procédés d'argenture, on ne savait argenter que le cuivre ou le laiton, par les procédés de l'argenture à la feuille, de l'argenture au ponce, ou du *bouillitoire*.

Pour argenter à la feuille, on appliquait avec le brunissoir, la feuille d'argent battue, sur la surface métallique couverte de hachures, et on augmentait l'adhérence par l'action d'une chaleur voisine du rouge.

Dans le procédé d'argenture au ponce, on étendait avec les doigts et en frottant sur les objets, une poudre composée de 1 p. d'argent en poudre, 2 p. de sel marin, et 2 p. de crème de tartre; on lessivait ensuite et on faisait sécher.

Pour argenter ou plutôt pour blanchir par le *bouillitoire*, on jetait dans l'eau bouillante quelques pincées d'un mélange formé de 2 p. de chlorure d'argent, 72 p. de sel marin, 72 p. de sulfate de zinc, 1 p. d'acide arsénieux, et 1 p. de nitre; on immergeait ensuite les pièces dans cette liqueur pendant quelque temps.

M. Elkington a d'abord facilité l'emploi de cette recette en y ajoutant un peu de bichlorure de mercure; c'est par cette méthode que l'on blanchit encore aujourd'hui les boucles de bretelles, les bouts de parapluies, les boutons, etc.

En 1840, M. Elkington proposa l'emploi du cyanure de potassium comme dissolvant du chlorure d'argent, et mit l'argenture du *bouillitoire* au niveau de la dorure par immersion; en se servant plus tard de la pile pour augmenter l'épaisseur de la couche d'argent déposée, et pour argenter sur tous les métaux, il a créé une industrie nouvelle qui aujourd'hui a pris une importance au moins égale à celle de la dorure.

La préparation des pièces pour l'argenture galvanique et l'opération elle-même de l'argenture, sont exactement les mêmes que celles qui ont été décrites pour la dorure; la dissolution seule est différente.

La liqueur que l'on emploie se compose d'une dissolution de 100 gr.

d'argent dans l'acide azotique ; cette dissolution est précipitée par le cyanure de potassium ; on décante et on redissout le précipité dans une dissolution contenant 500 grammes de cyanoferrure jaune de potassium calciné ; on ajoute la quantité d'eau nécessaire pour former 5 litres ; chaque litre de liqueur contient par conséquent 5 grammes d'argent ; on opère à froid.

On peut employer encore, pour dissoudre le composé d'argent insoluble, qui sera le chlorure, l'iodure, l'oxalate, le carbonate, etc., soit le cyanure simple de potassium ou de sodium, soit l'hyposulfite de soude, soit même le sulfite de soude, etc., de manière à former un sel double d'argent et de soude ou de potasse. MM. Roseleur et Lanaux se servent de préférence du sulfite de soude dans leur procédé d'argenture.

L'emploi du cyanure de potassium avait un inconvénient grave que l'on est parvenu à éviter depuis quelque temps. Il se formait, par suite de la décomposition de la liqueur, une assez grande quantité de carbonate de potasse qui présentait une certaine résistance au passage du courant électrique, et forçait à augmenter considérablement la force de la pile. On a proposé de remplacer le cyanure de potassium par du cyanure de calcium qui, en se décomposant, produit du carbonate de chaux insoluble, et permet d'employer des courants constants et de prolonger la durée des bains d'argent.

Les pièces argentées sont mates au sortir du bain ; on leur donne l'éclat brillant de l'argent poli en les gratte-bossant et les brünissant.

On plonge ensuite les pièces dans une dissolution de borax, et on les expose à une chaleur d'un rouge cerise dans une bouteille ; puis on les trempe dans une eau aiguisée d'acide sulfurique et on les sèche.

Cette opération, qui présente de l'analogie avec la mise en couleur que l'on exécute dans la dorure, a pour but, d'après M. Barral, de réduire un sous-sel qui s'est formé pendant l'argenture ; elle empêche que les pièces deviennent ternes et qu'elles se sulfurent au contact de l'air.

PLATINAGE.

On peut déposer une couche de platine très mince à la surface des objets de bronze, par une méthode analogue à celle que nous avons décrite pour la dorure par immersion.

Le bain de platine se prépare en faisant chauffer du chlorure de platine avec un mélange de carbonate de potasse et de soude, auquel on ajoute une certaine quantité de chlorure d'or.

On peut aussi fixer du platine à la surface du fer, de l'acier, du cuivre, du laiton par les procédés galvaniques.

Les bains se préparent en mélangeant du chlorure de platine avec une solution alcaline de cyanure de potassium ; jusqu'à présent, le platinage ne s'est pas fait industriellement.

CUIVRAGE.

La liqueur qui convient le mieux pour déposer une couche de cuivre adhérente à la surface du fer ou de l'acier, se prépare en dissolvant 1 kil. de cyanure de potassium et 1 kil. de cyanure de cuivre dans 10 kil. d'eau.

CUIVRAGE JAUNE, BRONZAGE, ZINCAGE, PLOMBAGE.

On obtient des bains propres à opérer le cuivrage jaune, le bronzage, le zincage, le plombage, l'étamage, en dissolvant, dans du cyanure de potassium, du cyanure de cuivre, de l'oxide de zinc, de l'acide stannique, de l'oxide de plomb; ces différentes précipitations métalliques n'ont pas encore été utilisées par l'industrie.

FERRAGE.

On dépose le fer sur les objets en cuivre, de manière à leur donner l'aspect de l'acier, en employant une liqueur obtenue par la dissolution de l'hydrate de protoxide de fer dans le chlorhydrate d'ammoniaque.

Le cuivre plongé dans cette liqueur et mis en contact avec de petits barreaux de zinc, sans l'emploi de la pile, donne, en quelques secondes, des couches de fer assez épaisses.

On peut aussi déposer du fer sur une pièce placée au pôle négatif d'une pile et plongée dans l'acide sulfurique étendu, en trempant simplement dans l'acide une lame de fer attachée au pôle positif de la pile; le passage du courant suffit pour transporter au pôle négatif le fer qui se dissout peu à peu.

PRÉCIPITATIONS COLORÉES D'ACIDE PLOMBIQUE.

M. Becquerel est parvenu récemment à précipiter galvaniquement sur les métaux des couches très minces d'acide plombique qui présentent alors toutes les teintes des anneaux colorés obtenus par les lames minces.

Pour préparer les bains de plomb, on fait dissoudre de l'oxide de plomb dans de la potasse. On verse la dissolution du plombite dans un vase de porcelaine dégourdie qui plonge dans de l'eau acidulée par 1/20 de son poids d'acide azotique du commerce.

Une lame de platine mise dans l'eau acidulée se trouve en communication avec le pôle négatif d'une pile faible, tandis que l'objet à recouvrir plonge dans la dissolution de plombite; et se trouve en communication avec le pôle positif de la pile.

Le plombite est alors décomposé; l'oxide de plomb se transforme en acide plombique qui se dépose sur la pièce, avec des teintes souvent très riches.

GALVANOPLASTIE.

MM. Spencer, en Angleterre, et Jacobi, en Russie, ont fait simultanément la découverte de la *galvanoplastie* en 1838.

Le but de la galvanoplastie est de précipiter sur un objet donné, par l'action d'un courant électrique, un métal de sa dissolution en couche continue, mais non adhérente. Cette couche doit représenter *intérieurement* tous les détails de l'objet, et peut alors servir de moule. On se propose également, dans la galvanoplastie, de précipiter sur le moule d'un objet une couche métallique continue, qui, séparée du moule, soit la représentation *extérieure* de l'objet lui-même.

Pour engendrer le courant électrique, on peut employer un appareil simple, ou un appareil composé.

Dans l'appareil simple, l'objet sur lequel le métal doit se déposer, fait partie du circuit galvanique; dans l'appareil composé, la pile se trouve en dehors du bain à décomposer, et le moule est attaché au pôle négatif. Le pôle positif est mis en communication avec le bain.

Lorsqu'on se sert d'un appareil composé, on peut attacher au pôle positif, comme pour la dorure et l'argenture, des électrodes solubles, c'est-à-dire des lames du même métal que celui qui se précipite, et qui entre en dissolution en quantité à peu près égale à celle qui se dépose au pôle négatif.

On obtient ainsi une dissolution constante, et, de plus, on proportionne la surface positive à la surface négative, de manière à mieux répartir l'action électrique. La pile qu'il convient d'employer dans ce cas est celle de Daniell, et, mieux encore, celle de Wollaston, que nous avons décrite à l'occasion de la dorure.

Parmi les appareils simples, celui que l'on emploie le plus fréquemment se compose d'un vase de verre contenant une dissolution du métal que l'on veut déposer, du cuivre, par exemple.

Au centre de ce premier vase, on en place un autre qui doit être poreux, et qui est ordinairement fabriqué en porcelaine dégourdie; il contient de l'acide sulfurique étendu de 12 ou 15 fois son poids d'eau; on plonge dans cette liqueur acide une lame de zinc, qui est souvent amalgamée pour résister plus longtemps à l'action de l'acide.

Les moules se trouvent dans la dissolution métallique, et sont en communication avec le zinc au moyen d'un fil de laiton. La dissolution du sulfate de cuivre s'épuisant à mesure que le dépôt métallique s'opère à la

surface du moule, on l'entretient à un degré constant de saturation, en ajoutant de temps à autre des cristaux de sulfate de cuivre dans la dissolution métallique.

Le sulfate de cuivre offrant une certaine résistance au passage du courant électrique, on augmente son pouvoir conducteur en ajoutant dans sa dissolution une petite quantité d'acide sulfurique ou d'acide azotique.

D'après des observations que l'on doit principalement à M. Boquillon, pour obtenir de bons résultats dans les opérations galvanoplastiques, il faut tenir compte :

- 1° De l'intensité de la pile;
- 2° Du degré de concentration et de la conductibilité de la dissolution;
- 3° De la température à laquelle on opère;
- 4° De la disposition et de la grandeur relatives des deux électrodes.

Ces conditions doivent être entre elles dans certaines relations que l'habitude seule peut indiquer.

Pour prendre une empreinte galvanoplastique, on n'agit pas, en général, sur l'objet lui-même que l'on tient le plus souvent à conserver et à ne pas détériorer par son immersion dans diverses liqueurs corrosives; on opère presque toujours sur des moules.

Ces moules sont faits soit en alliages fusibles, soit en matières plastiques rendues conductrices de l'électricité à leur surface par une couche de plombagine, de poudre métallique ou de toute substance pouvant conduire le courant galvanique.

L'alliage fusible que l'on emploie ordinairement est formé de 8 p. de bismuth, 8 de plomb et 3 d'étain.

On se sert plus souvent de moules en plâtre, que l'on commence par rendre imperméables à l'humidité par une immersion dans un mélange d'acide stéarique et d'un peu de cire blanche fondue; quand tout l'air contenu dans les pores du moule est chassé, on laisse refroidir le moule, et on étend uniformément sur sa surface de la plombagine en poudre, à l'aide d'un pinceau.

Pour établir la communication entre le moule et le pôle négatif de la pile, on entoure le moule d'une bande de cuivre, ou s'il est métallique, on le soude sur ses bords à cette même bande avec de la soudure à l'étain.

Le procédé de galvanoplastie d'argent employé dans les ateliers de M. Christoffe, pour obtenir des bas-reliefs d'orfèvrerie d'argent propres à orner des coffres, des vases, etc., est le suivant :

On commence par faire un moule élastique en prenant 20 p. de gélatine de Russie, et 2 p. de caramel dissous dans assez d'eau chaude pour faire une pâte qui, par le refroidissement, devient solide.

On verse cette composition chaude sur le modèle; on laisse refroidir, et on sépare le modèle du moule ainsi formé.

A l'aide du moule élastique, on fait un moule en cire en y versant la composition suivante : 24 p. de cire jaune, 12 p. de graisse de mouton, et 4 p. de résine; cette cire est employée tiède.

Après le refroidissement, on détache le moule en cire du moule élastique, et on le trempe rapidement dans du sulfure de carbone saturé de phosphore; on laisse égoutter et on souffle en même temps sur la cire pour accélérer la volatilisation du sulfure de carbone. On le plonge alors dans une dissolution d'azotate d'argent contenant 10 grammes d'argent par litre; au moyen d'un pinceau de blaireau, on fait pénétrer cette dissolution dans l'intérieur du moule. Le phosphore réduit l'argent, et le moule devenu conducteur de l'électricité, peut être recouvert galvaniquement d'une couche d'argent de l'épaisseur voulue.

Lorsqu'on veut obtenir des médailles au moyen de la galvanoplastie, on peut opérer de trois manières différentes :

1° On agit directement sur la médaille que l'on veut reproduire en la recouvrant d'une couche très mince de corps gras qui empêche l'adhérence; on obtient ainsi une image en creux sur laquelle on opère de nouveau pour la reproduction en relief;

2° On prend l'empreinte de la pièce avec un alliage fusible qui donne le creux; l'épreuve galvanoplastique produit le relief;

3° On prend l'empreinte avec du plâtre que l'on métallise par les procédés indiqués précédemment.

On peut, au moyen de la galvanoplastie recouvrir de cuivre des statuettes, des objets d'art, des fruits, des végétaux, etc., après avoir rendu leur surface conductrice.

Pour obtenir des statues en cuivre, on fait un moule en plâtre que l'on revêt intérieurement avec de la plombagine en poudre; on plonge le moule dans la dissolution de cuivre, et l'on fait passer le courant électrique; lorsque la couche est assez épaisse, on enlève le moule que laisse le cuivre en relief.

Les statues en cuivre obtenues par cette méthode, s'altèrent plus facilement que celles qui sont faites en cuivre fondu, parce que le métal déposé par les procédés électriques est toujours poreux et s'oxide rapidement.

Le cuivre déposé par la voie galvanique reproduit avec une telle exactitude les saillies et les creux qui se trouvent à la surface d'un objet, que l'on a proposé d'employer la galvanoplastie pour reproduire des planches métalliques et même des épreuves daguerriennes.

M. Becquerel a proposé d'appliquer la galvanoplastie à l'extraction des métaux précieux.

PHOTOGRAPHIE. — DAGUERRÉOTYPE.

Au commencement de ce siècle, plusieurs physiciens, parmi lesquels on cite Charles, Wedgwood, Davy, avaient cherché à tirer parti de l'action de la lumière sur les sels d'argent pour reproduire les contours et les ombres des peintures sur verre, et engendrer des silhouettes sur du papier placé derrière des vitraux exposés aux rayons du soleil.

Wedgwood avait espéré pouvoir aussi fixer les images formées au foyer de la chambre obscure; mais la couche sensible qu'il employait n'était pas assez impressionnable, et l'image très imparfaite noircissait et s'effaçait à la lumière.

M. Niepce, en 1827, présenta à la Société royale de Londres un mémoire sur la photographie. Il faisait dissoudre du bitume sec de Judée dans de l'huile de lavande, et il appliquait par tamponnement ce vernis sur une lame de plaqué.

Au mois de janvier 1839, M. Arago fit connaître à l'Académie des sciences, les résultats si remarquables auxquels était arrivé M. Daguerre, en substituant au vernis de M. Niepce une couche d'iodure d'argent.

Lorsqu'on expose une plaque d'argent ou de plaqué d'argent bien décapée et bien polie à l'influence des vapeurs d'iode, il se forme à la surface de la plaque une couche très mince d'iodure d'argent.

Si l'on expose ensuite la plaque au foyer d'une chambre noire, de manière à ce qu'elle reçoive l'action de la lumière, l'iodure d'argent est modifié plus ou moins profondément, suivant l'intensité des rayons lumineux.

Dans les parties frappées par la lumière la plus vive, l'iodure d'argent est décomposé et probablement ramené à l'état de sous-iodure d'argent; dans les ombres les plus noires, l'iodure d'argent n'est pas attaqué ou ne l'est que faiblement; dans les demi-teintes, la décomposition est proportionnelle à l'intensité lumineuse.

L'image existe alors sur la plaque, mais elle est invisible; pour la faire paraître, on expose la plaque à l'influence de la vapeur du mercure, dont les globules viennent se déposer sur les parties décomposées par la lumière et constituent les blancs du dessin qui sont produits par un amalgame d'argent.

On enlève la couche d'iodure d'argent qui existe encore sur la plaque, et qui continuerait à se décomposer par une nouvelle exposition à la lumière en lavant la plaque avec une dissolution faible d'hyposulfite de soude.

Plusieurs perfectionnements ont été apportés au daguerréotype depuis sa découverte. On est parvenu à augmenter considérablement la sensibilité de la couche impressionnable, ce qui permet d'obtenir les images

dans un temps bien plus court; et l'on a trouvé le moyen de donner plus d'éclat aux dessins et de les rendre plus fixes et plus inaltérables.

On appelle *substances accélératrices* celles qui jouissent de la propriété de modifier la couche d'iodure d'argent, de manière à exalter sa sensibilité à la lumière. Les substances accélératrices ont été surtout indiquées par MM. Claudet, Fizeau et Gaudin. Elles consistent généralement en des dissolutions de brome ou de chlore libres ou combinés avec l'iode; on s'est également servi de bromoforme.

Ces substances sont employées à l'état de vapeurs; la plaque étant une fois couverte de la couche d'iodure d'argent, on la place pendant quelques instants au-dessus de la liqueur qui contient la substance accélératrice. Les dissolutions émettent des vapeurs qui vont se condenser sur la couche d'iodure, en donnant sans doute naissance à de petites quantités de bromure ou de chlorure d'argent.

L'augmentation de sensibilité que l'on peut ainsi obtenir est considérable. D'après M. Fizeau, la vapeur de brome dont il a conseillé l'emploi, est la substance accélératrice la plus active; les plaques soumises pendant un temps convenable à la vapeur d'une dissolution très étendue de brome dans l'eau, acquièrent une sensibilité telle que la durée d'exposition dans la chambre obscure est réduite à 1 soixantième de ce qu'elle était avec la couche d'iodure d'argent simple. Le chlore employé de la même manière ne réduit ce temps qu'à 1 quinzième. Les autres préparations ne paraissent actives que par le brome ou le chlore qui entrent dans leur composition.

La découverte des substances accélératrices a permis d'appliquer le daguerréotype à l'exécution des portraits qui s'obtiennent aujourd'hui avec une si grande perfection.

On appelle *fixation des images* une opération destinée à donner plus de solidité et d'éclat au dessin; on obtient ce résultat en traitant la plaque à chaud par une liqueur contenant de l'hyposulfite double de soude et d'or. La fixation des images au moyen d'un sel d'or est due à M. Fizeau.

En parlant des sels d'or nous avons donné la composition de la liqueur dont on se sert pour fixer les images daguerriennes. On l'emploie à chaud, elle laisse déposer de l'or sur toute la surface de l'image préalablement lavée. L'argent qui forme le fond du tableau est comme bruni par le vernis d'or qui le recouvre, tandis que les globules de mercure qui constituent les clairs, s'amalgament avec l'or et augmentent de volume, de solidité et d'éclat.

Les blancs du dessin deviennent ainsi plus brillants, et les noirs plus obscurs. L'image est plus belle, et est devenue assez fixe pour qu'on puisse en prendre des empreintes avec de la cire à cacheter ou avec le cuivre déposé par la galvanoplastie.

Les premières épreuves galvanoplastiques des plaques daguerriennes

ont été obtenues par M. Ch. Chevallier. M. Fizeau est parvenu à les transformer en des planches pouvant être soumises à l'impression en taille douce.

Le procédé de M. Fizeau consiste à traiter la plaque daguerrienne par une composition acide qui creuse les parties noires, et laisse les parties claires; la liqueur acide est composée d'eau, d'acide azotique, de nitre et de sel marin.

On enlève le chlorure d'argent, à mesure qu'il se forme, au moyen de l'ammoniaque.

Pour rendre plus profondes les parties noires, on dore les parties blanches et l'on préserve les noires de la dorure en les recouvrant de corps gras, que l'on enlève ensuite. Par l'action de l'acide azotique, on peut alors rendre les creux suffisamment profonds pour que la planche puisse donner des épreuves tirées par les procédés ordinaires de la typographie.

On a essayé de remplacer dans la photographie les plaques métalliques par les *papiers photogéniques*.

Les premières bonnes épreuves photographiques sur papier ont été obtenues par MM. Bayard et Talbot. M. Bayard n'a pas encore fait connaître son procédé de préparation. La méthode de M. Talbot qui a été perfectionnée par M. Blanquart-Evrard, se divise en deux parties: la première est celle qui donne l'épreuve *négative*, dans laquelle les parties éclairées sont représentées par les noirs; la seconde donne l'épreuve *positive*.

Pour préparer le papier photogénique *négatif*, on étend sur du papier glacé et d'une texture bien égale, une dissolution de 1 p. d'azotate d'argent dans 30 p. d'eau, et après l'avoir laissé sécher dans l'obscurité, on le trempe pendant deux minutes environ dans une dissolution de 1 p. de bromure de potassium, 25 p. d'iodure de potassium et 260 p. d'eau; on le laisse sécher de nouveau.

Le papier, ainsi préparé, est imbibé au moment où l'on veut obtenir l'épreuve négative, d'une dissolution de 6 p. d'azotate d'argent, 11 p. d'acide acétique cristallisable, et 64 p. d'eau; on l'expose ensuite au foyer de la chambre obscure. Le sel d'argent est plus profondément altéré dans les parties où la lumière est la plus intense.

Pour rendre l'image visible, on mouille l'épreuve sortant de la chambre obscure avec une dissolution d'acide gallique, et on lave pour enlever l'excès de cet acide. On termine par un lavage dans une dissolution de bromure de potassium, pour enlever le sel d'argent dans les endroits non attaqués par la lumière, et qui ainsi restent blancs.

On prépare le papier *positif* en trempant dans une dissolution de chlorure de sodium du papier de la plus belle pâte; on le fait sécher, on l'imbibé d'une dissolution d'azotate d'argent, et on le sèche de nouveau.

Pour obtenir une épreuve positive, on place l'épreuve négative du

côté impressionné par la lumière, sur la surface du papier positif qui a été préparée, et on presse entre deux glaces; puis on expose les deux papiers ainsi pressés à l'action des rayons lumineux. La lumière traversant les clairs du papier négatif va agir sur le papier positif, où elle imprime les ombres; les parties qui doivent former les clairs sur le papier positif sont préservées par les noirs de l'image négative. De cette façon l'image devient positive.

Après un temps d'exposition suffisamment long, on fixe l'image en trempant le papier dans une dissolution d'hyposulfite de soude.

PLATINE.

Le platine n'a été introduit en Europe que vers l'année 1740; son nom vient du mot espagnol *platina* qui signifie petit argent. Ce métal était connu depuis longtemps en Amérique; mais on n'en faisait aucun usage; ce n'est que depuis le commencement de ce siècle qu'il a été employé dans les laboratoires de chimie et dans les arts.

Le platine forgé est presque aussi blanc que l'argent; il prend un grand éclat par le poli; il n'a ni saveur, ni odeur; il est très ductile et très malléable; il occupe le cinquième rang parmi les métaux pour la malléabilité, et le troisième pour la ductilité.

Un fil de 2 mill. de diamètre se rompt sous un poids de 124 kil.

Le platine est plus mou que l'argent; mais des traces d'iridium augmentent sa dureté. Il est plus dur que le cuivre et moins dur que le fer. C'est le moins dilatable de tous les métaux. Sa densité varie entre 21,47 et 21,53, selon qu'il a été plus ou moins écroui. D'après M. Marchand, la densité du platine fondu serait de 21 seulement.

Le platine est infusible dans un feu de forge, mais il fond facilement au chalumeau à gaz hydrogène et oxygène. A la chaleur blanche, il se ramollit, se laisse forger, et peut se souder sur lui-même comme le fer. Cette propriété est très précieuse; elle permet de confectionner des ustensiles en platine. Le platine paraît volatil lorsqu'on le chauffe à une température très élevée, et produit des étincelles brillantes quand on l'expose à la flamme du chalumeau à gaz hydrogène.

Le platine n'est oxydé par l'air, ni à froid, ni à chaud. Il ne décompose l'eau dans aucune circonstance, et n'est attaqué que par un petit nombre d'acides.

L'acide azotique n'a pas d'action sur le platine pur, mais il le dissout lorsqu'il est allié à une quantité suffisante d'argent et d'or. Son véritable dissolvant est l'eau régale. 100 parties d'eau régale, formée de 75 p. d'a-

cide chlorhydrique à 15°, et de 25 parties d'acide azotique à 35°, peuvent dissoudre 13,2 parties de platine.

Les acides sulfurique et chlorhydrique ne dissolvent pas le platine.

Le platine est fortement attaqué par la potasse et la lithine, et plus difficilement par la soude. Un mélange de nitre et de potasse l'attaque très rapidement.

Le bi-sulfate de potasse agit aussi sur le platine.

Plusieurs oxides, même ceux qui sont irréductibles par la chaleur, attaquent le platine sous l'influence d'une température élevée.

Le platine en mousse s'unit au soufre lorsqu'on le chauffe suffisamment; le platine forgé ne s'y combine que très difficilement.

Le phosphore et l'arsenic s'unissent aussi au platine en éponge, et forment un phosphure et un arséniure très fusibles.

Lorsqu'on brûle dans un creuset de platine une matière organique contenant du phosphore, comme le cerveau, il se produit, par la réduction de l'acide phosphorique, du phosphure de platine qui est très fusible; aussi le creuset est-il percé en quelques instants.

Le chlore est absorbé lentement par le platine. L'iode et le brome ne l'attaquent pas.

Un mélange de silice et de charbon réagit sur ce métal, comme l'a démontré M. Boussingault, et forme du siliciure de platine; les creusets de platine se trouvent rapidement attaqués lorsqu'on les chauffe au milieu des charbons, dont la cendre contient toujours de la silice. Il est indispensable pour conserver un creuset de platine de l'introduire pendant la calcination dans un creuset de Hesse pour le préserver de l'action simultanée des charbons et des cendres.

Le platine s'allie avec presque tous les métaux à une température plus ou moins élevée; lorsqu'il est très divisé, il s'amalgame au mercure.

Le platine métallique se présente sous différents aspects.

Lorsqu'il provient de la calcination du chlorure de platine ammoniacal, il est spongieux, terne, d'un gris cendré: on le nomme alors *platine en éponge* ou *en mousse*; l'éponge de platine prend de l'éclat par le frottement.

Lorsque le platine se précipite d'une de ses dissolutions, il se présente quelquefois sous la forme d'une poudre noire que l'on nomme *noir de platine*.

Noir de platine.

On peut préparer le noir de platine par différentes méthodes; celle que l'on suit ordinairement est due à M. Liebig: elle consiste à dissoudre du protochlorure de platine dans une dissolution concentrée de potasse, et à verser peu à peu de l'alcool dans la liqueur chaude, qu'on remue continuellement jusqu'à ce qu'il ne se fasse plus d'effervescence; il se dégage de l'acide carbonique, et le platine se précipite sous la forme d'une pous-

sière noire que l'on fait bouillir successivement avec de l'alcool, de l'acide chlorhydrique, de la potasse, et, en dernier lieu, avec de l'eau.

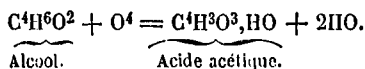
L'éponge et le noir de platine peuvent, comme le charbon, condenser les gaz en produisant de la chaleur, et déterminent, sous l'influence de l'air, l'inflammation des gaz et des vapeurs combustibles.

Le noir de platine peut absorber jusqu'à 745 fois son volume d'hydrogène.

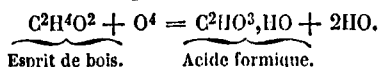
Le platine divisé possède la propriété de déterminer des combinaisons par sa seule présence. Nous rappellerons ici les principales réactions qui s'opèrent sous l'influence du noir ou de la mousse de platine.

L'hydrogène et l'oxygène s'unissent en présence du platine divisé et produisent de l'eau. Un fil de platine très délié ou des feuilles très minces de ce métal deviennent incandescents dans un mélange détonant, et opèrent la combinaison des deux gaz.

L'acide sulfureux et l'oxygène s'unissent sous l'influence de la mousse de platine légèrement chauffée, et forment de l'acide sulfurique anhydre. L'alcool absorbe l'oxygène en présence du noir de platine, et se change en acide acétique :



L'esprit de bois se change en acide formique, et cet acide par une oxydation prolongée, se décompose en acide carbonique et en eau :



Quelques gouttes d'acide formique, versées sur l'éponge de platine, déterminent aussitôt l'incandescence de ce métal.

Le noir de platine, mêlé à des dissolutions alcalines, jouit de la propriété de transformer rapidement tous les sucres, au contact de l'air, en eau et en acide carbonique (M. Doebereiner).

Sous l'influence du platine divisé, plusieurs substances éprouvent des dédoublements ou une combustion qui ne se manifestent, en l'absence de ce métal, qu'à des températures beaucoup plus élevées.

D'après M. Kuhlmann, le deutocide d'azote et l'ammoniaque se changent en acide azotique, sous l'influence de la mousse de platine et d'un excès d'oxygène, et réciproquement les combinaisons de l'azote avec l'oxygène produisent toutes de l'eau et de l'ammoniaque, quand on les décompose par un excès d'hydrogène, en présence du platine divisé.

M. Berzélius a donné à la force particulière, et d'ailleurs entièrement inconnue, qui produit ces phénomènes, le nom de *force catalytique*.

Le platine divisé perd peu à peu ses propriétés catalytiques, lorsqu'on le conserve à l'air libre ou qu'on le fait rougir trop fortement. On lui rend toute son énergie en le faisant bouillir avec de l'acide azotique ou de l'ammoniaque, le lavant et le séchant ensuite.

OXIDES DE PLATINE.

Le platine forme deux oxides qui ont pour formule : $PtO - PtO^2$.

PROTOXIDE DE PLATINE. PtO .

Le protoxide de platine n'est connu qu'à l'état d'hydrate ; on l'obtient en précipitant par la potasse le protochlorure de platine ; il se dépose sous la forme d'une poudre noire dont une partie reste en dissolution dans la potasse.

Le protoxide de platine est très peu stable ; lorsqu'on le met sur des charbons il se réduit aussitôt ; il se dissout lentement dans les acides azotique, sulfurique, acétique, et les colore en brun. L'acide chlorhydrique bouillant le décompose en bichlorure et en platine métallique ; lorsqu'il est récemment précipité il se dissout dans la potasse et dans la soude.

DEUTOXIDE DE PLATINE. PtO^2 .

Cet oxide anhydre est noir, son hydrate est jaune-brun, et ressemble au peroxide de fer.

Il se décompose complètement par une chaleur peu élevée, dégage de l'oxygène et donne du platine métallique. Les corps combustibles le réduisent très facilement. Il se dissout dans les principaux acides et forme des sels colorés en brun.

Il se combine avec les alcalis, les terres et les oxides métalliques, et forme des sels dans lesquels le deutoxide de platine joue le rôle d'acide.

On obtient l'oxide de platine en faisant bouillir le chlorure de platine avec un excès de potasse jusqu'à ce que le précipité jaune qui s'est formé d'abord disparaisse complètement dans un excès d'alcali, et en précipitant ensuite le platiniate de potasse qui s'est formé par de l'acide acétique.

L'hydrate d'oxide de platine ainsi obtenu est d'un brun jaune, se dissout dans la potasse et la soude, et forme avec ces bases des *platinates* qui peuvent cristalliser par l'évaporation. (Fremy.)

Suivant Edmond Davy, il existerait un oxide de platine intermédiaire entre le protoxide et le deutoxide de platine.

PLATINE FULMINANT.

Ce composé correspond probablement à l'argent et à l'or fulminant ; sa composition n'est pas encore connue.

Il est pulvérulent, d'un brun foncé, il ne détonne pas par le choc ; mais à une température de 204° il fait entendre une détonation très forte.

Il est insoluble dans l'eau, dans les acides azotique et chlorhydrique; il se dissout dans l'acide sulfurique.

On peut l'obtenir en décomposant le chlorure de platine ammoniacal par la potasse, ou en précipitant par l'ammoniaque du sulfate de platine.

HYDRURE DE PLATINE.

Plusieurs chimistes admettent l'existence d'une combinaison de platine et d'hydrogène qui se formerait lorsque ces deux corps se trouvent en présence à l'état naissant; on obtiendrait surtout l'hydrure de platine cristallisé en paillettes, en décomposant par l'eau un alliage de platine et de potassium.

CARBURE DE PLATINE.

Ce composé se prépare facilement en faisant bouillir de l'acide tartrique avec du chlorure de platine; ou en calcinant à une température modérée certains sels organiques à base d'oxide de platine.

Le carbure de platine est noir, insoluble dans l'eau, décomposable par l'eau régale, qui dissout le platine et laisse le carbone.

Le bore, le silicium, le phosphore, l'arsenic se combinent au platine et forment des composés qui sont blancs, aigrés, très durs et plus fusibles que le platine.

CARACTÈRES DES SELS DE PROTOXIDE DE PLATINE.

Potasse. — Pas de précipité si la dissolution est étendue.

Ammoniaque. — Précipité vert.

Carbonate de potasse. — Précipité brun, qui ne se dépose qu'au bout d'un certain temps.

Carbonate d'ammoniaque. — Pas de précipité.

Cyanoferrure et cyanoferride de potassium. — Pas de précipité.

Azotate de protoxide de mercure. — Précipité noir.

Protochlorure d'étain. — Coloration brune.

Iodure de potassium. — D'abord une coloration rouge et ensuite un précipité noir.

Acide sulfhydrique et sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir.

CARACTÈRES DES SELS DE DEUTOXIDE DE PLATINE.

Ces caractères se rapportent surtout au bichlorure de platine.

Potasse. — Précipité jaune de chlorure double de platine et de potassium; ce précipité est soluble à chaud dans un grand excès de potasse.

Ammoniaque. — Précipité jaune de chlorure de platine ammoniacal,

soluble dans une grande quantité d'eau et dans un excès d'ammoniaque, donnant du platine par la calcination:

Carbonate de potasse. — Précipité jaune de chlorure double de platine et de potassium:

Carbonate d'ammoniaque. — Précipité jaune de chlorure de platine ammoniacal.

Sels de potasse ou d'ammoniaque. — Précipités jaunes.

Carbonate de soude. — Pas de précipité.

Cyanoferrure de potassium. — Pas de précipité, la liqueur se colore en jaune verdâtre.

Cyanoferride de potassium. — Même réaction.

Azotate de protoxide de mercure. — Précipité jaune rougeâtre.

Sulfate de protoxide de fer. — Pas de précipité.

Protochlorure d'étain. — Coloration brune très foncée.

Iodure de potassium. — Coloration brune et ensuite précipité jaune.

Tannin. — Pas de précipité.

Acide sulfhydrique. — D'abord coloration et ensuite précipité de sulfure de platine.

Sulphhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir soluble dans un grand excès de réactif.

Zinc. — Précipité noir de platine métallique.

Les sels de platine sont tous décomposés par la chaleur, et donnent du platine métallique.

Il suffit d'une très petite quantité d'iridium ou d'osmium pour donner au chlorure ammoniaco-platinique une teinte rougeâtre.

PROTOCHLORURE DE PLATINE. PtCl.

Le protochlorure de platine est brun verdâtre, insoluble dans l'eau, inaltérable à l'air : cependant lorsqu'on l'expose pendant longtemps à la lumière, il noircit à sa surface. Il est insoluble dans les acides azotique et sulfurique; mais il se dissout sensiblement dans l'acide chlorhydrique en se transformant en partie en bichlorure et en platine.

Il est soluble surtout à chaud dans les dissolutions de bichlorure de platine.

La chaleur le décompose complètement; les alcalis en précipitent du protoxide de platine.

Ce corps se combine facilement avec les chlorures de sodium, de potassium, et avec le chlorhydraté d'ammoniaque, et forme des composés cristallisés.

On l'obtient en dissolvant du platine dans l'eau régale, en évaporant la liqueur à sec, et chauffant le résidu avec précaution jusqu'à ce qu'il soit devenu insoluble dans l'eau.

BICHLORURE DE PLATINE. $PtCl_2$.

Le bichlorure de platine est rouge brun à l'état solide ; ses dissolutions sont d'un jaune foncé ; sa saveur est styptique, sa réaction acide ; il est plus soluble à chaud qu'à froid, et cristallise par le refroidissement. Il est très soluble dans l'alcool ; il se combine à l'acide chlorhydrique pour former un chlorhydrate de chlorure de platine qui perd son acide par l'évaporation. La chaleur le change d'abord en protochlorure, et ensuite en platine métallique.

L'acide sulfurique forme dans sa dissolution un précipité jaune de deutochlorure anhydre.

Le mercure le réduit même à froid.

On le prépare en dissolvant du platine dans une eau régale formée de 2 p. d'acide chlorhydrique et 1 p. d'acide azotique, et en évaporant à sec pour chasser l'excès d'acide.

Le deutochlorure de platine se combine à presque tous les chlorures ; et forme des composés auxquels on a donné le nom de *Chloroplatinates*.

CHLORURE DOUBLE DE POTASSIUM ET DE PLATINE. — CHLORO-
PLATINATE DE POTASSE. $PtCl_2, KCl$.

On obtient ce composé en précipitant du chlorure de platine par du chlorure de potassium. Il est jaune, à peine soluble dans l'eau ; il se dissout dans 144 p. d'eau froide, dans 12083 p. d'alcool à 97°,5 centigr., et dans 1053 p. d'alcool à 55° centigr. Il est plus soluble dans l'eau bouillante ou dans l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique ; il se dépose de sa dissolution en petits cristaux octaédriques. Il est entièrement insoluble dans l'alcool absolu. Sa dissolution est neutre aux réactifs colorés. C'est ce composé qui, en raison de son insolubilité dans l'eau froide, sert souvent à caractériser les sels de potasse ou les sels de platine.

Il se décompose par la chaleur et laisse un résidu de chlorure de potassium et de platine.

D'après M. Jacquelin, lorsqu'on ajoute à ce sel un chlorure alcalin et qu'on chauffe le mélange, on obtient un résidu de platine en cristaux brillants et réguliers.

CHLORURE DOUBLE DE SODIUM ET DE PLATINE. — CHLORO-
PLATINATE DE SOUDE. $PtCl_2, NaCl$.

Ce composé est très soluble dans l'eau et cristallise en beaux prismes jaunes.

CHLORHYDRATE D'AMMONIAQUE ET CHLORURE DE PLATINE. —
 CHLOROPLATINATE D'AMMONIAQUE. $PtCl^2, AzH^3, HCl$.

Ce composé ressemble beaucoup au chloroplatinate de potasse; il est jaune, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, et cristallise en octaèdres par le refroidissement. Il se décompose par la chaleur, et laisse un résidu de platine spongieux.

Ce corps joue un grand rôle dans la fabrication du platine; il sert à précipiter le platine de ses dissolutions, et donne par sa calcination le métal pur.

D'après M. Fresenius, il faut 26535 parties d'alcool à 77°,5 centésimaux pour en dissoudre une seule de chloroplatinate d'ammoniaque. Il n'en faut plus que 665 p. quand l'alcool contient 45 pour 100 d'eau. L'acide chlorhydrique augmente un peu cette solubilité.

Il existe encore un grand nombre de chloroplatinates; ceux de barium, de strontium, de magnésium, de calcium, sont solubles, et peuvent cristalliser.

Les autres chloroplatinates métalliques sont en général insolubles dans l'eau.

SULFURES DE PLATINE.

On connaît deux sulfures de platine qui correspondent aux deux oxides, et qui ont pour formule : PtS et PtS^2 .

Le protosulfure est noir, insoluble dans l'eau; il s'obtient, d'après Vauquelin, par voie sèche, en chauffant avec 2 parties de soufre et 1 partie de platine divisé, ou bien 1 partie de chlorure de platine ammoniacal.

Il se produit par voie humide dans l'action de l'acide sulfhydrique ou d'un sulfure alcalin sur du protochlorure de platine.

On prépare le bisulfure par voie humide, en traitant du chlorure de platine, ou du chlorure double de platine et de sodium, par de l'acide sulfhydrique ou par un sulfure alcalin.

Ce sulfure est noir; chauffé en vase clos, il abandonne la moitié de son soufre, et se transforme en protosulfure.

L'acide azotique le décompose sous l'influence de la chaleur, et le change en sulfate de deutoxide.

Il se dissout sensiblement dans les sulfures alcalins, ainsi que dans les alcalis et les carbonates solubles, en formant des sulfosels qui sont décomposés par les acides.

SELS DE PLATINE FORMÉS PAR LA COMBINAISON DU PROTOXIDE
ET DU BI-OXIDE DE PLATINE AVEC LES OXACIDES.

Le protoxide de platine forme des sels incristallisables avec les acides azotique et sulfurique.

L'azotate de bi-oxide de platine est incristallisable, d'un brun foncé. On le produit par l'union directe du bi-oxide de platine avec l'acide azotique, ou en décomposant le sulfate de platine par l'azotate de barite. La dissolution étendue de ce sel est d'un jaune pur.

L'azotate de bi-oxide de platine prend encore naissance quand on attaque par l'acide azotique des alliages de platine aurifères contenant une grande quantité d'argent, Il forme des sels doubles avec les azotates de potasse et de soude.

On obtient le sulfate de bi-oxide de platine en chauffant légèrement l'acide azotique fumant avec le sulfure de platine, et en évaporant le mélange à siccité pour chasser l'excès d'acide azotique. On peut aussi le préparer en décomposant le bichlorure de platine par l'acide sulfurique. Ce sel est noir, amorphe et très soluble. Il se combine avec les sulfates alcalins.

Les oxides de platine s'unissent aussi avec l'acide sulfureux et l'acide borique; ces sels sont peu connus.

ALLIAGES DE PLATINE.

Le platine se combine avec un grand nombre de métaux.

On obtient l'alliage de platine et de potassium en chauffant ensemble ces deux métaux; il est décomposé par l'eau, et donne naissance à des paillettes noires que l'on considère en général comme un hydrure de platine.

Le fer se combine au platine en toutes proportions, et forme des alliages qui se laissent aplatir sous le marteau, et peuvent prendre un beau poli.

Le cuivre et le platine s'unissent très facilement. Ces alliages peuvent recevoir un très beau poli, et sont employés quelquefois pour faire des miroirs de télescope.

Le plomb s'unit au platine; aussi ne doit-on jamais fondre le plomb dans un creuset de platine.

On connaît des alliages de platine avec l'étain, le zinc, le bismuth, l'antimoine, l'or, etc.

Le platine spongieux s'unit au mercure, mais ce métal est sans action sur le platine forgé.

L'amalgame de platine, traité par l'acide azotique, donne une dissolution qui contient de l'azotate de bi-oxyde de platine (M. Levol).

Le platine et l'argent se combinent aussi en toutes proportions; lorsque l'argent se trouve dans cet alliage en quantité suffisante, il rend le platine complètement soluble dans l'acide azotique.

Une très petite quantité de platine durcit l'argent.

La présence du platine dans les alliages d'argent empêche qu'on ne puisse en déterminer le titre exact par la coupellation. Le platine produit une *surcharge* considérable dans les boutons d'essai. Cette surcharge, qui peut être de 10 à 12 millièmes dans les alliages d'argent contenant un cinquième de platine, augmente encore avec la proportion de platine.

Ces alliages sont sujets à la liquation.

EXTRACTION DU PLATINE ET SÉPARATION DES MÉTAUX QUI L'ACCOMPAGNENT.

Le minerai de platine se trouve dans les dépôts sableux qui contiennent de l'or et du diamant.

Les principales mines exploitées sont celles du Choco à la Nouvelle-Grenade, du Brésil, et des monts Ourals.

Le minerai de platine est essentiellement formé de platine, d'iridium, d'osmium, de palladium, de fer, de cuivre et d'osmiure d'iridium.

Il contient en outre du fer chromé, du fer titané, de petites paillettes d'or allié à l'argent, de petites hyacinthes, un peu de mercure et du sable.

Nous donnerons, d'après M. Berzélius, les analyses de quelques minerais de platine.

	NICHNE-TAGILSK, en Sibérie.		GORO- BLAGODAT, en Sibérie.	AMÉRIQUE DU SUD.		
	Non magnétique.	Magnétique.				
Platine.	78,94	73,58	86,50	84,30	86,16	84,34
Iridium	4,97	2,35	»	1,46	1,09	2,58
Rhodium.	0,86	1,15	1,15	3,46	2,16	3,13
Osmium.	»	»	»	1,03	0,97	0,19
Palladium	0,28	0,30	1,10	1,06	0,35	1,66
Fer	11,04	12,98	8,32	5,31	8,03	7,52
Cuivre.	0,70	5,20	»	0,74	0,40	»
Osmiure d'iridium et matières étran- gères.	1,96	2,30	1,10	0,72	2,01	1,87

Lorsque le minerai de platine a été débarrassé mécaniquement de la

plus grande partie des matières étrangères avec lesquelles il était mêlé, on le soumet à plusieurs reprises à l'action d'un mélange d'acide chlorhydrique en excès et d'acide azotique qui opère la dissolution du platine. On étend cette eau régale d'une petite quantité d'eau, afin qu'elle dissolve le moins possible d'iridium qui rend le platine cassant. L'action de l'eau régale sur le minerai de platine doit être continuée jusqu'à ce que les liqueurs cessent de se colorer en jaune; elle donne lieu à un dégagement abondant de vapeur nitreuse et d'acide osmique qui sont entraînés dans une cheminée dont le tirage est très actif.

Le minerai, après avoir été épuisé par l'eau régale, laisse un résidu qui contient des paillettes d'osmiure d'iridium, de l'iridium métallique en poudre noire, et quelquefois des hyacinthes, du fer chromé ou titané et du quartz. Une très petite quantité de platine peut aussi échapper à l'action de l'eau régale.

La dissolution de platine, après avoir été éclaircie par le repos, est décantée et évaporée presque à siccité. On la précipite ensuite à froid par une dissolution concentrée de sel ammoniac. Elle laisse déposer du chloroplatinate d'ammoniaque.

L'eau-mère retient encore un peu de platine en dissolution et des métaux étrangers: on y plonge des lames de fer: il se forme un dépôt métallique riche en platine: ce précipité est lavé et traité par l'eau régale faible qui dissout facilement le platine divisé.

Cette nouvelle liqueur, précipitée comme la première par le sel ammoniac, donne un dépôt de chloroplatinate d'ammoniaque qu'on peut calciner à part, ou mêler au premier précipité.

Le chloroplatinate d'ammoniaque, après avoir été lavé avec de l'eau froide pure ou légèrement alcoolisée, est séché et calciné à la température du rouge sombre; il laisse le platine sous forme spongieuse.

Pour convertir la mousse de platine en platine malléable, et en faire des lames, des barres, des fils, etc., on la réduit en poussière dans la main, on la mêle avec de l'eau, et on la fait passer à travers un tamis. Les parties qui restent sur le tamis sont pilées dans un mortier de bois.

On doit éviter l'emploi de corps durs qui *bruniraient* certaines parties du platine, et l'empêcheraient ensuite de prendre de la cohésion.

La boue de platine ainsi préparée est introduite dans un cylindre de laiton de forme légèrement conique, et qui est fermé dans le bas par un bouchon d'acier; on comprime alors lentement la poussière métallique au moyen d'un piston de bois qui est remplacé ensuite par un disque métallique; l'eau se sépare du platine qui prend de plus en plus de cohésion; on le comprime ensuite avec une forte presse.

Quand la pression a été poussée aussi loin que possible, on ôte le bouchon, on enlève la masse de platine qui a acquis beaucoup de densité. On la chauffe peu à peu jusqu'au rouge blanc dans un creuset de terre,

et on la porte sur une enclume où on la frappe légèrement avec un marteau. On la fait rougir de nouveau et on la forge ensuite.

Tous les détails relatifs à la transformation de l'éponge de platine en platine malléable ont été donnés par Wollaston ; mais avant cet illustre chimiste, Knight avait reconnu la propriété curieuse que présente le platine spongieux de se forger après avoir été fortement comprimé et calciné, et il avait produit ainsi du platine malléable.

Avant qu'on connût le procédé actuel de fabrication du platine, un orfèvre de Paris, nommé Janetti, était parvenu à retirer ce métal du minerai de platine, et à en faire des instruments pour les usages des arts et les recherches de laboratoires. Il fondait 3 parties de minerai de platine avec 6 parties d'acide arsénieux et 2 parties de potasse. Il obtenait ainsi un alliage d'arsenic et de platine dont il chassait l'arsenic par le grillage, et qu'il transformait en platine malléable en le forgeant à une température rouge.

PURIFICATION DU PLATINE.

La dissolution provenant de l'action de l'eau régale sur le minerai de platine forme avec le sel ammoniac un précipité d'un rouge brique qui contient, indépendamment du chloroplatinate d'ammoniaque, une petite quantité de chlorure d'iridium combinée à du sel ammoniac (chloro-iridate d'ammoniaque). Le platine qui résulte de la calcination de ce précipité est donc mêlé d'iridium. La proportion de ce dernier métal étant en général très faible, on le laisse ordinairement dans le platine destiné au commerce. Toutefois, on peut débarrasser le platine de l'iridium qu'il contient, en le traitant par l'eau régale étendue de deux à trois fois son volume d'eau, qui n'attaque pas sensiblement l'iridium et qui dissout le platine. Cette nouvelle dissolution précipitée une seconde fois par le sel ammoniac donne du chloroplatinate d'un jaune pur, qui laisse par la calcination du platine spongieux d'une grande pureté.

PROTOCHLORURE DE PLATINE AMMONIACAL.

Le protochlorure de platine forme avec l'ammoniaque un composé $PtCl, AzH_3$, qui a été découvert par M. Magnus. Cette combinaison, généralement connue sous le nom de sel *vert de Magnus*, n'est pas attaquée à froid par les alcalis caustiques et par les acides sulfurique et chlorhydrique concentrés ; c'est seulement par une longue ébullition avec les bases et les acides les plus énergiques, que le sel vert de Magnus perd l'ammoniaque qu'il contient.

Le protochlorure ammoniacal de platine se présente sous deux modifications isomériques. On le prépare en versant peu à peu dans l'ammoniaque caustique une dissolution acide de protochlorure de platine, ou

en neutralisant par l'ammoniaque une dissolution bouillante de bichlorure de platine dans laquelle on a fait passer de l'acide sulfureux jusqu'au moment où elle cesse de se troubler par une solution de sel ammoniac. On voit se déposer bientôt des aiguilles cristallines vertes; de protochlorure de platine ammoniacal. Ce sel est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et l'acide chlorhydrique.

La seconde modification du protochlorure de platine ammoniacal est jaune. M. Reiset l'a découverte en faisant dissoudre à chaud le sel vert de Magnus dans l'azotate ou le sulfate d'ammoniaque, et en abandonnant la liqueur au refroidissement : il s'en dépose des cristaux jaunes. On obtient le même composé jaune en versant de l'acide chlorhydrique ou un chlorure dans un des sels qui ont pour base PtO, AzH^3 .

Le chlorure vert et le chlorure jaune de platine ammoniacal se décomposent vers 300° , en azote, en acide chlorhydrique mêlé de sel ammoniac et en un résidu de platine.

SELS PLATINIQUES DE M. GROS ET DE M. RAEWSKY.

Lorsqu'on fait bouillir avec de l'acide azotique le sel vert de Magnus ou le sel jaune avec lequel il est isomérique, on remarque un dégagement abondant de vapeurs nitreuses, et les liqueurs laissent déposer en se refroidissant, un sel incolore, soluble et cristallisable, qui a pour formule : $PtClO, Az^2H^6, AzO^5$. Ce composé contient une molécule basique ($PtClO, Az^2H^6$) qui peut s'unir à la plupart des acides et former de véritables sels qu'on appelle *sels de Gros*, du nom de l'auteur de leur découverte.

En se dissolvant dans l'acide azotique, le sel vert de Magnus laisse déposer quelquefois un précipité de platine, lorsqu'il est impur, comme l'a démontré M. Raewsky.

Lorsqu'au lieu de traiter le protochlorure de platine ammoniacal par une petite quantité d'acide azotique, on le fait bouillir avec un excès considérable de cet acide, il se dégage des vapeurs rutilantes, comme dans la réaction précédente, mais le sel de Gros cesse de se produire, et il est remplacé par deux nouveaux azotates dont on doit la découverte à M. Raewsky.

L'un de ces azotates cristallise avec facilité en petits prismes aiguillés et brillants, que la chaleur décompose avec déflagration en laissant dégager de l'eau et du chlorhydrate d'ammoniaque, et en donnant un résidu de platine métallique. Ce sel a pour composition : $Pt^2ClO^5, Az^4H^{12}, 2AzO^5$.

L'acide azotique contenu dans le sel précédent peut être remplacé par les acides oxalique, carbonique, phosphorique, chromique, etc. Les sels qui en résultent sont peu solubles et facilement cristallisables.

Le second azotate qui se forme par la réaction d'un excès d'acide azotique bouillant sur le sel vert de Magnus, a pour formule : $Pt^2Cl^2O^4, Az^4H^{12}, 2AzO^5$.

Cet azotate reste dans les eaux-mères du premier sel et ne s'en dépose qu'avec difficulté.

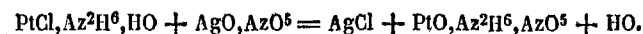
SELS DE M. REISET.

En soumettant le protochlorure de platine ammoniacal à l'action prolongée d'un excès d'ammoniaque, en présence de l'eau, M. Reiset a découvert un corps d'un blanc légèrement jaunâtre, qui cristallise par le refroidissement en prismes volumineux, et qui a pour formule : $PtCl, Az^2H^6, HO$.

Ce corps dissous dans l'eau chaude et décomposé par le sulfate d'argent, perd à l'état de chlorure d'argent tout le chlore qu'il contient, et donne, après la concentration des liqueurs, un sel incolore qui a pour composition : PtO, Az^2H^6, SO^3 . Cette réaction est représentée par la formule suivante :



L'azotate d'argent produit une réaction semblable :



Ces sels contiennent une base qui a été isolée et étudiée avec soin par M. Reiset, et qu'on obtient en décomposant exactement par l'eau de barite le sulfate précédent; il se produit du sulfate de barite qu'on sépare par la décantation; la base reste en dissolution dans l'eau, on l'isole en concentrant la liqueur dans la machine pneumatique. Cette base a pour formule : PtO, Az^2H^6, HO . Elle forme des aiguilles cristallines d'un blanc opaque, déliquescentes, d'une saveur caustique, ramenant fortement au bleu le papier rouge de tournesol, et attirant l'acide carbonique. Elle peut déplacer l'ammoniaque de ses combinaisons.

Dans son contact avec les acides, elle donne naissance aux sels suivants :

Base isolée	PtO, Az^2H^6, HO ;
Sulfate	PtO, Az^2H^6, SO^3 ;
Azotate	PtO, Az^2H^6, AzO^5 ;
Carbonate neutre	PtO, Az^2H^6, CO^2, HO ;
Bicarbonate	$PtO, Az^2H^6, (CO^2)^2, HO$;
Sesquicarbonate	$PtO, Az^2H^6, (CO^2)^2, HO, PtO, Az^2H^6, CO^2$;
Chlorure	$PtAz^2H^6, Cl$;
Bromure	$PtAz^2H^6, Br$;
Iodure	Pt, Az^2H^6, I ;
Sel double rouge	$Pt, Az^2H^6, Cl, PtCl^2$;
Sel double vert	$(Pt, Az^2H^6, Cl)^2, PtCl^2$.

Lorsqu'on chauffe à 110° la base de M. Reiset, on lui fait perdre un équivalent d'ammoniaque et un équivalent d'eau, et on la transforme en un nouveau composé basique qui a pour formule : PtO, AzH^3 .

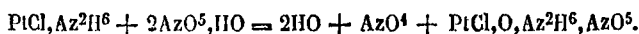
Cette base est entièrement insoluble dans l'eau et dans l'ammoniaque; elle se combine aux acides et forme les sels suivants :

Base isolée	PtO, AzH^3 ;
Azotate	PtO, AzH^3, AzO^5 ;
Sulfate	PtO, AzH^3, SO^3, HO ;
Iodure	Pt, AzH^3, I ;
Cyanure.	Pt, AzH^3, Cy ;
Chlorure (isomère avec le sel vert de Magnus).	Pt, AzH^3, Cl .

Ces derniers sels peuvent se dissoudre dans un excès d'ammoniaque, et reproduire ceux de la première série; réciproquement les sels de la seconde série se dédoublent, lorsqu'on les chauffe, en ammoniaque et en sel ayant pour base : PtO, AzH^3 .

Le protochlorure de platine bi-ammoniacal $PtCl, Az^2H^6$, se change en azotate de la série de Gros, c'est-à-dire en $PtCl, O, Az^2H^6, AzO^5$ lorsqu'on le traite à chaud par une petite quantité d'acide azotique.

Cette transformation a lieu par la simple addition d'un équivalent d'oxygène à la base de M. Reiset ou au protochlorure bi-ammoniacal de platine; elle est représentée par l'équation suivante :



TRAITEMENT DE L'OSMIURE D'IRIDIUM.

L'osmiure d'iridium qui existe dans la mine de platine n'est pas sensiblement attaqué par l'eau régale, lorsqu'il est surtout à l'état de paillettes cristallines. Pour en retirer l'osmium et l'iridium, on peut suivre deux méthodes qui donnent des résultats également satisfaisants.

Première méthode.— M. Wœhler conseille de mélanger l'osmiure d'iridium avec son poids de sel marin, et de faire passer sur la masse un courant de chlore; l'opération se fait dans un tube de porcelaine chauffé au rouge; l'osmiure est attaqué, il se forme des chlorures doubles d'iridium et de sodium, d'osmium et de sodium; si le chlore est humide, il se produit une certaine quantité d'acide osmique qui se volatilise, et que l'on peut condenser dans de l'ammoniaque.

Les deux sels doubles d'osmium et d'iridium sont solubles dans l'eau. Leur mélange détaché du tube et mis en ébullition avec de l'acide azotique, dégage l'acide osmique que l'on condense dans une dissolution alcaline; il ne reste plus dans la liqueur que le chlorure double de sodium

et d'iridium que l'on précipite par le sel ammoniac ; le sel double ammoniaco-iridique donne par la calcination de l'iridium pur.

Deuxième méthode. — La méthode que nous allons décrire nous paraît d'une exécution plus facile que la précédente, et donne de l'osmium et de l'iridium parfaitement purs (1). Elle consiste à calciner dans un creuset de terre au rouge vif, pendant une heure, un mélange de 100 gr. d'osmiure d'iridium avec 300 gr. de nitre.

L'osmiure d'iridium se transforme en osmiate et en iridiate de potasse.

La masse est coulée sur une plaque métallique froide, introduite dans une cornue tubulée et distillée avec un grand excès d'acide azotique.

Tout l'acide osmique se volatilise et vient se condenser sous la forme de beaux cristaux blancs dans les récipients adaptés à la cornue.

Lorsque les vapeurs n'ont plus l'odeur d'acide osmique, on traite le résidu par l'eau régale qui dissout les oxides d'iridium et d'osmium qui se sont déposés ; cette dissolution est alors précipitée par le sel ammoniac qui forme un dépôt rouge-brun de chlorure ammoniaco-iridique et de chlorure ammoniaco-osmique.

Pour séparer ces deux sels l'un de l'autre, on les soumet à l'action de l'acide sulfureux qui fait passer le sel d'iridium à l'état de chlorure double ammoniaco-iridieux qui est soluble, et laisse le sel double d'osmium sous la forme d'un précipité rouge ; ce sel donne de l'osmium très pur lorsqu'on le calcine dans un courant d'hydrogène.

Le chlorure ammoniaco-iridieux cristallise en beaux prismes bruns, et produit, par la calcination, de l'iridium pur qui conserve la forme du sel.

OSMIUM.

Ce métal a été découvert en 1803 par Tennant.

Lorsqu'il est précipité de ses dissolutions par des corps organiques, il est souvent bleuâtre ; préparé par la calcination du chlorure ammoniaco-osmique, il est d'un gris métallique et ressemble au platine. Sa densité est environ de 10.

Il se laisse facilement pulvériser. Cependant on peut le réduire en lames ; il n'est ni volatil, ni fusible.

L'osmium récemment précipité absorbe l'oxygène à la température ordinaire, et se transforme en acide osmique.

(1) Fremy, *Recherches sur les acides métalliques.*

Sous l'influence d'une température de 100°, il brûle dans l'oxygène en se changeant en acide osmique.

L'acide azotique concentré le dissout avec dégagement de vapeurs rutilantes, et produit de l'acide osmique. L'osmium se dissout dans l'eau régale.

Il est attaqué par les alcalis et par le nitre, et transformé en osmiat.

Lorsqu'on met une certaine quantité d'osmium sur une feuille de platine, et qu'on l'expose à la flamme extérieure d'une lampe à alcool, le métal se transforme en acide osmique dont l'odeur pénétrante est caractéristique : la flamme de l'alcool s'agrandit, et devient plus vive. Ce phénomène est dû surtout à la réduction d'une certaine quantité d'acide osmique par les carbures d'hydrogène de la flamme. On peut, au moyen de cette expérience, reconnaître, d'après M. Berzélius, des traces d'osmium.

L'osmium se combine avec l'oxygène en plusieurs proportions, et forme les composés suivants :

Protoxide, OsO ;
 Sesqui-oxide Os²O³ ;
 Bi-oxide OsO² ;
 Acide osmieux. OsO³ ;
 Acide osmique OsO⁴.

PROTOXIDE D'OSMIUM. OsO.

Ce corps s'obtient en versant de la potasse dans une dissolution de protochlorure double d'osmium et de potassium.

Il est d'un vert très foncé, et se réduit sous l'influence de l'hydrogène et des corps combustibles ; il se dissout dans les principaux acides, et forme des sels verts.

SESQUI-OXIDE D'OSMIUM. Os²O³.

Cet oxide n'est connu que dans une combinaison avec l'ammoniaque, que l'on obtient en maintenant pendant quelques heures à la température de 40 ou 50°, un mélange d'acide osmique et d'ammoniaque ; il se dégage de l'azote, et il se dépose un corps noir qui contiendrait, d'après M. Berzélius, l'oxide Os²O³.

Cet oxide s'unit aux acides pour former des sels jaunes et incristallisables.

BI-OXIDE D'OSMIUM.

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore sur un mélange d'osmium et de chlorure de potassium, on obtient un chlorure double qui contient OsCl².

Ce chlorure double, traité à chaud par le carbonate de potasse, laisse

déposer un corps noir qui est le deutocide. Le bi-oxide d'osmium se produit aussi dans la décomposition des osmites.

Il est réduit facilement par l'hydrogène et les corps combustibles; il ne s'unit aux acides qu'à l'état naissant.

ACIDE OSMIQUE. OsO_4 .

L'acide osmique est le composé d'osmium le plus remarquable; on l'obtient : 1° en faisant chauffer de l'osmium dans l'air ou dans l'oxygène; 2° en attaquant l'osmium par l'acide azotique; 3° en décomposant un osmiate ou un osmite par les acides.

Propriétés.

L'acide osmique est incolore; il cristallise en longs prismes réguliers, brillants et flexibles. Il a une odeur de raifort très piquante, qui excite la toux, cause des douleurs aux yeux, paralyse pendant quelque temps le sens de l'odorat; l'acide osmique doit être considéré comme un corps très dangereux; il agit rapidement sur la peau qu'il recouvre de dartres; il se liquéfie au dessous de 100° , et se volatilise ensuite. Il est très soluble dans l'eau; cette dissolution s'opère cependant assez lentement; l'alcool et l'éther le dissolvent aussi avec facilité, mais le réduisent au bout de quelques heures. Sa dissolution aqueuse, abandonnée à l'air, s'affaiblit en laissant dégager de l'acide osmique.

Il est décomposé par un grand nombre de corps organiques; il tache la peau et le linge en noir; une dissolution de tannin le réduit complètement en le faisant passer par les teintes bleues et pourpres qui sont souvent d'une grande richesse.

Plusieurs métaux, tels que le zinc, le fer, l'étain, le cuivre, le réduisent complètement et précipitent l'osmium à l'état métallique.

L'acide osmique est un acide très faible; il ne rougit pas la teinture de tournesol, ne décompose pas les carbonates; il se dissout dans les alcalis et donne des sels qui prennent tous une coloration brune sous l'influence d'un excès de base.

Ces sels ne cristallisent pas, et sont en partie décomposés par l'ébullition en dégageant de l'acide osmique.

ACIDE OSMIEUX. OsO_3 .

Les combinaisons de l'acide osmieux avec les bases ont été découvertes dans ces derniers temps (1).

L'acide osmieux, semblable aux acides azoteux, hyposulfureux, etc.,

(1) Fremy, *Recherches sur les acides métalliques.*

n'a pu être isolé : il n'est connu qu'en combinaison avec les bases ; dès qu'on cherche à l'en retirer, il se décompose en acide osmique et en deutroxyde d'osmium : $2OsO_3 = OsO_4 + OsO_2$.

L'osmite de potasse a pour formule : $KO, OsO_3, 2HO$; il se produit lorsque l'osmiate de potasse est mis en contact avec un corps avide d'oxygène.

Vient-on, en effet, à verser quelques gouttes d'alcool dans de l'osmiate de potasse, il se précipite une poudre rose cristalline qui est de l'osmite de potasse, et l'on sent une forte odeur d'aldéhyde due à l'oxydation de l'alcool.

L'osmiate de potasse, laissé pendant quelque temps en contact avec de l'azotite de potasse, se change aussi en osmite qui se dépose sous forme de cristaux octaédriques volumineux.

On obtient encore de l'osmite de potasse en dissolvant du deutroxyde d'osmium dans de l'osmiate de potasse.

L'osmite de potasse est rose, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther, inaltérable dans l'air sec ; mais il se change sous l'influence de l'eau et de l'air en osmiate alcalin.

Le chlore le transforme en osmiate et en deutroxyde d'osmium.

Les acides, même les plus faibles, le décomposent en précipitant du deutroxyde d'osmium et dégagent de l'acide osmique.

L'acide sulfureux, introduit dans sa dissolution rendue préalablement alcaline, produit un précipité jaune et cristallin qui contient un sel dont l'acide est formé de soufre, d'oxygène et d'osmium.

Le chlorhydrate d'ammoniaque décompose à froid l'osmite de potasse, et forme un sel jaune à peine soluble dans l'eau, qui a pour formule : AzH_3, HCl, OsO_2, AzH_2 . Ce composé doit être considéré comme une combinaison de chlorhydrate d'ammoniaque et d'osmiamide. Lorsqu'on le chauffe dans un courant d'hydrogène, il dégage de l'ammoniaque, du chlorhydrate d'ammoniaque, et laisse un résidu d'osmium métallique.

L'osmite de soude ne cristallise pas aussi facilement que l'osmite de potasse ; sa dissolution est rose.

L'ammoniaque ne se combine pas avec l'acide osmieux, et réduit rapidement les osmites de potasse et de soude.

L'acide osmieux forme avec les autres bases des sels insolubles, et qui ont peu de fixité.

La découverte des osmites permet d'obtenir avec une grande facilité tous les composés d'osmium.

Il suffit en effet d'attaquer l'osmiure d'iridium par le nitre et de distiller le résidu avec de l'acide azotique. On condense l'acide osmique dans la potasse, on transforme par l'alcool l'osmiate en osmite ; ce dernier sel se précipite en entier ; il peut se conserver sans altération quand

il est pur, et servir ensuite à préparer l'osmium métallique ou les sels d'osmium.

CARACTÈRES DES SELS D'OSMIUM.

Nous donnons ici les caractères des sels que l'on obtient en dissolvant le deutocide d'osmium dans les acides, ou en faisant passer un courant de chlore sur un mélange de chlorure de potassium et d'osmium.

Potasse. — Précipité noir, se formant au bout d'un certain temps, surtout par l'ébullition.

Ammoniaque. — Précipité brun, qui ne se produit pas immédiatement.

Carbonate de potasse. — Précipité brun, qui n'apparaît qu'au bout de quelque temps.

Chlorhydrate d'ammoniaque. — Précipité rouge.

Acide oxalique, cyanoferrure de potassium, cyanoferride de potassium, sulfate de protoxide de fer. — Pas de précipité.

Protochlorure d'étain. — Précipité brun.

Azotate de protoxide de mercure. — Précipité blanc jaunâtre.

Acide sulfhydrique. — Précipité brun jaunâtre, qui ne se forme qu'au bout d'un certain temps.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité brun jaunâtre, insoluble dans un excès de réactif.

Zinc. — Précipité brun et incomplet d'osmium métallique.

SELS D'OSMIUM.

Les sels d'osmium sont à peine étudiés; il est certain cependant que le deutocide d'osmium peut se dissoudre dans les acides et former de véritables sels qui sont incolores.

Lorsqu'on chauffe l'osmium dans un courant de chlore, on obtient deux chlorures d'osmium.

L'un, le protochlorure, est moins volatil que le second, et se dépose à côté de l'osmium; tandis que le second, le deutochlorure, est entraîné par le courant de gaz.

Le protochlorure OsCl est d'un beau vert; il se dissout d'abord dans l'eau en la colorant en vert, et se décompose ensuite en donnant naissance à de l'acide chlorhydrique, de l'acide osmique et de l'osmium métallique. Ce corps peut se combiner à d'autres chlorures.

Le sesquichlorure Os^2Cl^3 ; n'existe pas à l'état isolé.

Le deutochlorure qui prend naissance dans l'action du chlore en excès sur l'osmium, est d'un jaune rougeâtre, cristallin, très fusible et déliquescant.

On prépare le sulfate d'osmium en traitant par l'acide azotique les

sulfures d'osmium préparés par voie humide; dans cette réaction il se produit toujours une certaine quantité d'acide osmique qui se volatilise.

IRIDIUM.

La découverte de ce métal date de 1803; elle a été faite simultanément par Tennant et Collet-Descotil. Ses propriétés ont été d'abord examinées par Vauquelin et Fourcroy, et récemment par M. Berzélius. On lui a donné le nom d'iridium à cause de la variété de couleurs que présentent ses dissolutions.

L'iridium obtenu en calcinant le chlorure double ammoniacal, ressemble au platine en éponge, et prend un éclat métallique quand on le frotte avec un corps dur. Sa densité est de 15,683.

Il n'est ni ductile ni malléable; il est complètement fixe et infusible au feu de forge.

Les acides, même l'eau régale, ne dissolvent pas sensiblement l'iridium; cependant il est attaqué facilement par l'eau régale lorsqu'il se trouve allié au platine.

Les alcalis et le nitre l'oxydent sous l'influence de la chaleur; il en est de même du bisulfate de potasse; il est attaqué par le chlore qui le transforme en protochlorure. Il s'allie avec la plupart des métaux, et paraît avoir surtout une grande affinité pour l'osmium.

L'iridium se combine avec l'oxygène en quatre proportions et forme les oxides suivants :

Protoxide.	IrO;
Sesqui-oxide	Ir ² O ³ ;
Bi-oxide	IrO ² ;
Tritoxide.	IrO ³ .

PROTOXIDE D'IRIDIUM. IrO.

Ce corps peut être obtenu à l'état hydraté et à l'état anhydre. Il est d'un gris verdâtre quand il est hydraté; à cet état il se dissout dans les alcalis et dans les acides, qu'il colore en vert; il est irréductible par la chaleur.

On l'obtient en précipitant le chlorure double d'iridium et de potassium par un carbonate alcalin.

SESQUI-OXIDE D'IRIDIUM. Ir²O³.

Cet oxide est noir, décomposable par la chaleur, facilement réductible par l'hydrogène et les corps combustibles, complètement insoluble dans les acides, mais se combinant avec les alcalis pour former des sels bruns qui sont peu stables et à peine connus.

Le sesqui-oxide d'iridium se produit toutes les fois que l'on attaque l'iridium par les alcalis ou par le nitre. On l'obtient à l'état de pureté en chauffant du chlorure double d'iridium et de potassium avec du carbonate de potasse dans une atmosphère d'acide carbonique. On le lave avec de l'eau acidulée pour le débarrasser de la petite quantité d'alcali qu'il retient.

BI-OXIDE D'IRIDIUM. IrO^2 .

Lorsqu'on traite par la potasse une dissolution de sesqui-chlorure d'iridium, il ne se produit pas d'abord de précipité ; mais si l'on chauffe la liqueur au contact de l'air, elle prend bientôt une couleur d'un bleu d'indigo, absorbe rapidement de l'oxigène, et laisse déposer du bi-oxide d'iridium hydraté : $\text{IrO}^2, 2\text{HO}$.

Le bi-oxide d'iridium peut encore être préparé en dissolvant l'hydrate de sesqui-oxide d'iridium dans la potasse, et traitant la dissolution par un acide. Il se forme un précipité d'un bleu verdâtre qui devient peu à peu d'une couleur indigo en absorbant l'oxigène de l'air.

D'après M. Claus, le bi-oxide d'iridium se produit quand on soumet à une chaleur soutenue un mélange de potasse et de chlorure d'iridium. Il se dépose sous la forme d'un précipité indigo, qui retient toujours une petite quantité d'alcali, même après avoir été lavé à plusieurs reprises avec de l'eau bouillante.

TRITOXIDE D'IRIDIUM. IrO^3 .

Cet oxide n'est pas connu à l'état de pureté ; lorsqu'on précipite par un alcali le chlorure d'iridium qui correspond au tritoxide, il se forme un précipité jaune verdâtre qui retient toujours de l'alcali.

Les dissolutions d'iridium prennent souvent une teinte d'un très beau bleu que l'on attribue à la présence d'un oxide bleu d'iridium qui serait un oxide intermédiaire formé de protoxide et de sesqui-oxide.

On obtient cet oxide bleu en versant de l'ammoniaque dans du perchlorure d'iridium ; on évapore la dissolution à une douce chaleur ; l'oxide bleu se dépose quand l'excès d'ammoniaque est chassé.

CARACTÈRES DES SELS D'IRIDIUM FORMÉS PAR LE DEUTOXIDE.

Potasse. — Un excès de potasse décolore la liqueur et ne produit qu'un faible précipité noir. Lorsqu'on expose la dissolution à l'air, elle prend bientôt une teinte d'un très beau bleu.

Ammoniaque. — Même réaction.

Carbonate de potasse. — Précipité rouge-brun qui se dissout ensuite peu à peu ; la liqueur se colore alors en bleu au contact de l'air.

Carbonate d'ammoniaque. — Coloration bleue qui se produit sous l'influence de l'air.

Cyanoferrure de potassium. — Ce réactif décolore la liqueur.

Sulfate de protoxide de fer. — Même réaction.

Protochlorure d'étain. — Précipité brun clair.

Acide sulfhydrique. — Ce réactif décolore d'abord la liqueur et forme ensuite un précipité brun.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité brun, complètement soluble dans un excès de réactif.

Zinc. — Précipité d'iridium métallique sous la forme d'une poudre noire.

Sels ammoniacaux. — Précipité brun très foncé, soluble dans l'acide sulfureux.

Le protoxide d'iridium peut se combiner avec les acides, et former des sels verts incristallisables qui n'ont pas été examinés.

Le sesqui-oxide se dissout aussi dans les acides; les sels de sesqui-oxide sont d'un rouge de sang.

CHLORURES D'IRIDIUM.

On connaît quatre chlorures d'iridium qui correspondent aux quatre oxides.

PROTOCHLORURE D'IRIDIUM. IrCl .

Ce corps est d'un vert foncé; insoluble dans l'eau; il forme avec le chlorure de potassium et le chlorhydrate d'ammoniaque, des sels doubles solubles dans l'eau et cristallisables; on l'obtient en faisant passer un courant de chlore sur de l'iridium très divisé et chauffé au rouge naissant.

D'après M. Claus, le protochlorure d'iridium ne serait pas encore connu. Le composé qu'on obtient en traitant l'iridium par le chlore serait un mélange de sesquichlorure et de métal.

SESQUICHLORURE D'IRIDIUM. Ir^2Cl^3 .

Ce corps est noir, incristalisable, déliquescent; il forme des chlorures doubles solubles; ces composés se décomposent par l'ébullition en sels doubles de protoxide qui restent dans la dissolution, et en sels doubles de deutoxide qui se précipitent.

On le prépare en dissolvant le sesqui-oxide d'iridium dans l'acide chlorhydrique.

BICHLORURE D'IRIDIUM. IrCl^2 .

Le bichlorure d'iridium est soluble dans l'eau, sa dissolution est d'un jaune rouge; on l'obtient en dissolvant dans l'eau régale l'iridium ou un de ses oxides.

Il forme avec les autres chlorures des composés bien définis. Le chlorure iridico-potassique cristallise en octaèdres qui paraissent noirs, mais dont la poussière est rouge; ce sel double est assez soluble dans l'eau pure et la colore en rouge; il a pour composition : $\text{IrCl}_2, \text{KCl}, \text{HO}$.

Le bichlorure d'iridium perd une partie de son chlore par l'action de l'acide sulfureux, de l'acide sulfhydrique, du cyanoferrure de potassium ou de l'alcool.

On obtient le chlorure ammoniaco-iridique, en précipitant le chlorure d'iridium par le chlorhydrate d'ammoniaque; il est brun très foncé; sa poussière est rouge; il se dissout dans l'eau bouillante, et cristallise par le refroidissement en octaèdres; il a un pouvoir colorant très intense. 1 p. de ce sel suffit pour colorer 40,000 p. d'eau. Ce chlorure double donne souvent au chlorure ammoniaco-platinique une teinte rougeâtre.

Il se dissout dans l'acide sulfureux et se transforme en une combinaison soluble et cristallisable de chlorhydrate d'ammoniaque et de protochlorure d'iridium. C'est sur cette propriété qu'est fondé le procédé de séparation de l'iridium et de l'osmium.

PERCHLORURE D'IRIDIUM. IrCl_3 .

Ce corps est d'une couleur brune presque noire; il est soluble dans l'eau et déliquescant; il se combine avec les chlorures, et forme des chlorures doubles.

On l'obtient en traitant à la température de 40° un oxide d'iridium par de l'eau régale très concentrée.

RHODIUM.

Ce métal a été découvert en 1804 par Wollaston qui lui a donné le nom de *rhodium* à cause de la couleur rose de ses sels.

Il est d'un gris blanc, ductible, mais beaucoup moins que le platine; il est très dur; c'est après l'iridium le moins fusible des métaux; il se ramollit à peine au chalumeau à gaz hydrogène et oxygène. Sa densité est de 10,64.

Le rhodium ne s'altère pas à l'air à la température ordinaire; mais au rouge, il s'oxide et se transforme en un oxide intermédiaire.

Lorsqu'il est pur, il est inattaquable par les acides les plus forts, même par l'eau régale; mais il se dissout facilement dans l'eau régale lorsqu'il est allié à d'autres métaux.

Le nitre et la potasse le transforment en sesqui-oxide. Le bisulfate de

potasse attaque le rhodium et produit du sulfate double de rhodium et de potasse.

Pour extraire le rhodium, on dissout la mine de platine dans l'eau régale, on précipite le platine par le sel ammoniac et le palladium par le cyanure de mercure; après avoir saturé la liqueur par le carbonate de soude, on y ajoute de l'acide chlorhydrique pour décomposer le cyanure de mercure qui reste en excès; on évapore à siccité, et l'on traite le résidu par l'alcool. Tout se dissout, à l'exception du chlorure double de sodium et de rhodium qui reste sous la forme d'une poudre d'un brun rouge. Ce sel, réduit par l'hydrogène et lavé à grande eau, donne le rhodium pur.

Le rhodium se combine à l'oxygène en deux proportions pour former deux oxides qui ont pour formule, RhO , Rh^2O^3 . Ces oxides peuvent ensuite se combiner entre eux en plusieurs proportions pour former des oxides salins.

PROTOXIDE DE RHODIUM. RhO .

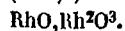
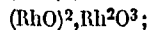
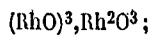
Cet oxide n'est pas connu à l'état de liberté; il paraît se former lorsqu'on calcine au contact de l'air du rhodium réduit en poudre fine; il se transforme rapidement en une combinaison de protoxide et de sesquioxide.

SESQUI-OXIDE DE RHODIUM. Rh^2O^3 .

Cet oxide prend naissance quand on dissout dans l'eau régale le rhodium allié à d'autres métaux, ou que l'on attaque le rhodium en poudre par un mélange de nitre et de potasse.

Il est noir, indécomposable par la chaleur.

En chauffant le rhodium à l'air, ou en décomposant le chlorure de rhodium par les alcalis libres ou carbonatés, on forme des oxides intermédiaires qui sont représentés par les formules suivantes :



CARACTÈRES DES SELS DE SESQUI-OXIDE DE RHODIUM.

Ces sels sont ordinairement colorés en rose; ils se comportent de la manière suivante avec les réactifs.

Potasse. — Précipité jaune brun d'oxide hydraté qui ne se dépose que par l'ébullition.

Ammoniaque. — Précipité jaune de rhodate d'ammoniaque qui ne se forme pas immédiatement.

Carbonates de potasse et d'ammoniaque. — Précipité jaune qui se précipite au bout de quelque temps.

Cyanoferrure et cyanoferride de potassium, phosphate de soude, acide oxalique, sulfate de protoxide de fer. — Pas de précipité.

Protochlorure d'étain. — Coloration rouge.

Iodure de potassium. — Même réaction.

Acide sulfhydrique. — Précipité brun se formant lentement.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité brun, insoluble dans un excès de réactif.

Zinc. — Précipité noir de rhodium métallique.

Hydrogène. — Réduit à froid les dissolutions de rhodium.

CHLORURES DE RHODIUM.

On obtient le protochlorure de rhodium, $RhCl$, en dissolvant dans l'acide chlorhydrique un oxide de rhodium intermédiaire. Le protochlorure se dépose sous la forme d'un précipité gris rouge insoluble dans l'eau, et le sesquichlorure reste en dissolution.

Le sesquichlorure de rhodium, Rh^2Cl^3 , se prépare par la méthode précédente, ou bien encore en traitant par l'acide hydrofluosilicique le chlorure double de rhodium et de potassium.

Il est d'un brun noir, incristallisable; il résiste à une chaleur assez forte sans se décomposer; la dissolution est d'une belle teinte rouge.

Il se combine facilement avec les autres chlorures.

On obtient le chlorure double de potassium et de rhodium, en faisant passer un courant de chlore sur un mélange de rhodium et de chlorure de potassium. Ce corps cristallise en prismes rectangulaires d'un beau rouge, terminés par des pyramides à quatre faces.

Le chlorure double de rhodium et de sodium est également cristallisable.

PALLADIUM.

Ce métal fut découvert en 1803 par Wollaston. Il est d'un blanc gris ressemblant plutôt à l'argent qu'au platine. Sa densité est de 11,3 lorsqu'il est fondu, et de 11,86 quand il a été laminé ou martelé. Il fond facilement au chalumeau à gaz; dans ce cas, il bouillonne et brûle en lançant des étincelles; il s'agglutine à la chaleur d'un rouge vif; on peut alors le marteler et le souder sur lui-même. D'après M. Bréant, le palladium peut fondre dans un creuset de Hesse à un violent feu de forge; il se liquéfie au moment même où le creuset commence lui-même à fondre.

Lorsqu'on chauffe le palladium au contact de l'air, il devient bleu; cette coloration est due à la production d'une petite quantité d'oxide qui se réduit ensuite lorsqu'on élève la température.

Le palladium ne décompose l'eau dans aucune circonstance. Les acides azotique, sulfurique concentrés et même l'acide chlorhydrique le dissolvent sous l'influence de la chaleur; il est attaqué rapidement par l'eau régale.

Le palladium est oxidé au rouge par un mélange de potasse et de nitre; il l'est aussi par le sulfate de potasse.

Il se combine directement avec le soufre, le phosphore, l'arsenic, le chlore; c'est de tous les métaux, celui qui a le plus d'affinité pour le cyanogène.

Il s'allie à un assez grand nombre de métaux en produisant quelquefois un dégagement subit de lumière.

On prépare ordinairement le palladium en plongeant une lame de zinc dans la dissolution régale de minerai de platine. Il se forme un dépôt noir composé de palladium, de rhodium, de platine, d'iridium, d'or, de plomb et de cuivre.

Ce dépôt est traité par l'acide azotique faible qui dissout le cuivre et le plomb; le résidu est dissous dans l'eau régale; on neutralise la dissolution par le carbonate de soude, et l'on y ajoute du cyanure de mercure qui précipite le palladium sous la forme d'un précipité blanc. Le cyanure de palladium donne par la calcination du palladium pur.

Le palladium est employé pour faire des graduations sur des instruments de précision. Il présente l'avantage d'être aussi blanc que l'argent et de ne pas noircir par les émanations sulfureuses.

Le palladium a été employé quelquefois à frapper des médailles; uni à l'argent, il forme un alliage qui sert aux dentistes.

Le palladium se combine avec l'oxigène en deux proportions: on connaît un protoxide qui a pour formule: PdO , et un deutoxide qui a pour composition: PdO_2 .

PROTOXIDE DE PALLADIUM. PdO .

Cet oxide peut-être obtenu à l'état anhydre ou à l'état hydraté.

L'oxide anhydre est d'un gris métallique et ressemble au peroxide de manganèse; il se réduit par la chaleur; il se dissout lentement dans les acides, et ne se combine pas avec les alcalis. On l'obtient en calcinant l'azotate de palladium à une température ménagée.

L'hydrate de protoxide de palladium est d'un brun foncé; il est soluble dans tous les acides à l'aide de l'ébullition; il est aussi soluble dans les alcalis et dans l'ammoniaque; on l'obtient en décomposant un sel de palladium par un carbonate alcalin.

BI-OXIDE DE PALLADIUM. PdO^2 .

Cet oxide n'est pas connu à l'état de liberté. Lorsqu'on décompose du perchlorure de palladium par un alcali libre ou carbonaté, l'oxide qui se précipite retient toujours une certaine quantité de base.

Dans cet état, il est brun; soluble dans presque tous les acides; lorsqu'on le chauffe, il se décompose, perd son eau et une partie de son oxygène, et se transforme en protoxide, qui lui-même est réduit par une plus forte chaleur.

Le palladium se combine avec le soufre, le phosphore, le carbone.

Le carbure de palladium se forme avec une facilité remarquable; il suffit en effet de chauffer une lame de palladium dans la flamme d'une lampe à alcool pour la voir se recouvrir d'une végétation charbonneuse, qui est du carbure de palladium.

CARACTÈRES DES SELS DE PROTOXIDE DE PALLADIUM.

Les sels de protoxide de palladium sont d'un brun rouge; ils se reconnaissent aux caractères suivants :

Potasse. — Précipité jaune brun de sous-sel, soluble dans un excès de réactif.

Ammoniaque. — Précipité couleur de chair; ce précipité est un chlorure ammoniaco-palladique.

Carbonate de potasse. — Précipité brun.

Phosphate de soude. — Précipité brun.

Cyanoferrure de potassium. — D'abord il ne se forme pas de précipité, et au bout de quelque temps la liqueur se prend en gelée.

Cyanoferride de potassium. — Même réaction.

Cyanure de mercure. — Précipité blanc de cyanure de palladium.

Sulfate de protoxide de fer. — Pas de précipité quand les liqueurs sont suffisamment étendues.

Protochlorure d'étain. — Précipité noir, et la liqueur devient verte.

Iodure de potassium. — Précipité noir.

Acide sulfhydrique. — Précipité noir.

Sulphhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif.

Zinc. — Précipité de palladium métallique sous la forme d'une poudre noire.

PROTOCHLORURE DE PALLADIUM. PdCl .

On obtient ce corps en faisant chauffer le palladium dans l'eau régale ; sa dissolution est rouge ; il cristallise facilement ; il se décompose par la chaleur en oxichlorure, et donne ensuite du palladium.

Ce corps se combine avec d'autres chlorures.

Le chlorure double de palladium et de potassium cristallise en prismes quadrilatères d'un jaune d'or.

Le chlorure double de palladium et de sodium est déliquescent.

Le chlorure de palladium et d'ammoniaque est un peu soluble dans l'eau, et fort peu soluble dans l'alcool ; il se précipite sous la forme d'une poudre couleur de chair ; il est soluble dans l'ammoniaque en excès. Sa dissolution abandonnée à elle-même laisse déposer de gros prismes incolores.

BICHLORURE DE PALLADIUM. PdCl_2 .

Ce corps se prépare en chauffant à une douce chaleur le chlorure précédent avec un excès d'eau régale. Il est d'un brun presque noir ; il est peu stable, se décompose dans l'eau, dégage du chlore, et se transforme en protochlorure.

Il se combine directement avec le chlorure de potassium, et forme un précipité rouge à peine soluble dans l'eau.

CYANURE DE PALLADIUM. PdCy .

Le cyanogène a une telle affinité pour le palladium que le cyanure de mercure précipite le palladium de toutes ses dissolutions, et le sépare des métaux avec lesquels il est mélangé.

Le cyanure de palladium est blanc, se décompose par la calcination et laisse un résidu de palladium. Il se combine avec le cyanure de potassium et forme un cyanure double, soluble et cristallin ; il s'unit également avec le cyanhydrate d'ammoniaque. La présence d'un excès d'acide dans la liqueur empêche la précipitation d'un sel de palladium par le cyanure de mercure.

RUTHÉNIUM.

Ce métal, entrevu par M. Osann en 1828, a été découvert récemment par M. Claus dans les minerais de platine et principalement dans l'osmium d'iridium qui en contient quelquefois 5 à 6 p. 100.

Le ruthénium présente une grande analogie avec l'iridium; il est comme lui, cassant, réfractaire et à peine attaqué par l'eau régale. Sa densité est de 8,6; son équivalent est très rapproché de celui de l'iridium.

Il absorbe l'oxygène au rouge, et produit un oxide irréductible par la chaleur.

Il forme trois oxides, dont les formules sont RuO , Ru^2O^3 , RuO^3 , et un acide RuO^3 .

Pour préparer le ruthénium; on pulvérise l'osmium d'iridium, et après l'avoir mêlé avec environ la moitié de son poids de sel marin, on le soumet à une température rouge à l'action d'un courant de chlore humide dans un tube de porcelaine. La masse refroidie est épuisée par l'eau. On obtient une dissolution d'un rouge brun, dans laquelle on verse quelques gouttes d'ammoniaque, et que l'on chauffe légèrement. Il se forme un précipité brun-rouge de sesqui-oxide de ruthénium qui retient de l'oxide d'osmium.

Ce précipité est lavé et mis en ébullition dans une cornue en verre avec de l'acide azotique qui transforme l'oxide d'osmium en acide osmique volatil. Le résidu qui reste dans la cornue est calciné pendant une heure dans un creuset d'argent avec un mélange de potasse caustique et de nitre, et repris par de l'eau distillée froide, privée d'air par l'ébullition. Après plusieurs heures de repos dans un flacon fermé, on sépare la liqueur jaune-orange qui surnage le précipité, et on la neutralise par de l'acide azotique; il se précipite aussitôt du sesqui-oxide de ruthénium en poudre noire veloutée, qu'on lave et qu'on réduit facilement à l'état métallique par l'hydrogène.

Le protoxide de ruthénium RuO s'obtient en chauffant le protochlorure de ruthénium avec du carbonate de soude dans un courant d'acide carbonique, et en lavant le résidu avec de l'eau.

Cet oxide est d'un gris foncé, présentant un éclat métallique; il est insoluble dans les acides; il est réduit par l'hydrogène à la température ordinaire.

Le sesqui-oxide de ruthénium $\text{Ru}^2\text{O}^3, 3\text{HO}$ est brun-noirâtre, insoluble dans l'eau et dans les alcalis, soluble dans les acides qu'il colore en jaune.

Le bi-oxide de ruthénium RuO^2 est d'un bleu verdâtre; son aspect est métallique. On le prépare en faisant bouillir avec l'acide azotique

le sulfure de ruthénium qui provient de l'action de l'acide sulfhydrique sur le sesquichlorure de ruthénium. On obtient ainsi une dissolution jaune de sulfate de bi-oxide de ruthénium qu'on décompose par un alcali. L'oxide hydraté qui se précipite est ensuite lavé et calciné.

L'acide ruthénique RuO_3 se forme par la calcination de l'azotate de potasse avec l'un des oxides précédents. La dissolution de ruthéniate de potasse est colorée en jaune. Lorsqu'on la traite par des acides, l'acide ruthénique qui est isolé se décompose très facilement en hydrate de bi-oxide de ruthénium et en oxigène.

Le protochlorure de ruthénium RuCl est noir, cristallin, insoluble dans l'eau et dans les acides; les alcalis le décomposent incomplètement.

On l'obtient en chauffant au rouge le ruthénium dans un courant de chlore.

Le sesquichlorure Ru_2Cl_3 se forme lorsqu'on dissout l'hydrate $\text{Ru}_2\text{Cl}_3 \cdot 3\text{HO}$ dans l'acide chlorhydrique. La dissolution évaporée à sec et calcinée, laisse un résidu de sesquichlorure anhydre, d'un vert bleuâtre; ce chlorure est déliquescent et soluble dans l'alcool. La dissolution aqueuse de sesquichlorure de ruthénium se décompose peu à peu en acide chlorhydrique et en hydrate de sesqui-oxide de ruthénium. Le sesquichlorure de ruthénium s'unit directement à 2 équivalents de chlorure de potassium ou de chlorhydrate d'ammoniaque, et produit des précipités cristallins d'un brun foncé, à peine solubles dans l'eau, et insolubles dans l'alcool.

Le bichlorure de ruthénium ne paraît pas exister à l'état de liberté, mais il forme un sel double avec le chlorure de potassium.

L'acide sulfhydrique donne, dans les dissolutions de sesquichlorure de ruthénium, un précipité de sesquisulfure qui est brun, et la liqueur prend une belle couleur bleue.

Les alcalis produisent dans les mêmes dissolutions un précipité brun-noirâtre insoluble dans un excès de potasse.

Le formiate et l'oxalate de soude ne réduisent pas les sels de sesqui-oxide de ruthénium, mais décolorent leurs dissolutions.

OBSERVATIONS.

SUR LA MARCHÉ A SUIVRE POUR RECONNAÎTRE LES CORPS.

En terminant l'étude des corps inorganiques, nous croyons devoir indiquer d'une manière générale, la marche qu'il faut suivre pour reconnaître un corps et le séparer des autres substances avec lesquelles il peut être mélangé.

Notre but n'est pas de traiter ici d'une manière complète de l'analyse qualitative, mais plutôt d'appliquer à la reconnaissance des principaux corps les notions de chimie générale que nous avons présentées dans cet ouvrage.

La substance que l'on soumet aux épreuves de l'analyse qualitative peut être un métalloïde, un métal, un alliage, un acide, une base, un sel ou un composé binaire formé par la combinaison de deux métalloïdes entre eux ou d'un métalloïde avec un métal; elle peut être aussi un mélange de ces différents corps.

Nous allons montrer comment on détermine la nature des corps qui entrent dans une combinaison ou dans un mélange, en nous attachant uniquement aux exemples qui nous paraissent les plus utiles, et négligeant tout ce qui se rapporte à l'analyse des corps rares et peu usités.

PRINCIPES GÉNÉRAUX DE L'ANALYSE QUALITATIVE.

Les caractères physiques donnent souvent des renseignements utiles pour reconnaître les corps.

C'est ainsi que la couleur d'un sel peut indiquer la nature de la base qu'il contient: en effet, les sels de cuivre sont verts ou bleus, les sels de cobalt sont en général rouges ou roses, les sels de peroxide de fer sont jaunes, etc.

La forme cristalline est un caractère important dans l'analyse qualitative; la cristallisation du chlorure de strontium en longues aiguilles prismatiques suffit par exemple pour distinguer ce corps du chlorure de barium qui cristallise toujours en larges tables.

La saveur peut être aussi un caractère utile; tous les sels de plomb sont sucrés, ceux de magnésie sont presque tous amers; mais ce caractère ne doit être consulté qu'avec prudence, car la plupart des sels métalliques sont vénéneux.

L'odeur est souvent un caractère utile à consulter; elle permet de re-

connaître immédiatement le chlore, l'ammoniaque, le cyanogène, le camphre, l'éther, l'alcool, etc.

Après avoir examiné les propriétés physiques du corps que l'on se propose de reconnaître, on le soumet à l'action de la chaleur en le chauffant, soit dans une capsule, soit sur une lame de platine, ou bien dans un tube en verre.

Les modifications que les corps éprouvent par la chaleur doivent être notées avec soin. Il faut rechercher surtout :

- 1° Si le corps n'éprouve aucun changement ;
- 2° S'il décrépète, s'il entre en fusion en dégageant de l'eau ou des gaz ;
- 3° S'il se volatilise en entier ou en partie ;
- 4° S'il se décompose en donnant des gaz, des goudrons et un résidu de charbon.

La nature des produits volatils qui se forment et les propriétés du résidu mettent souvent sur la voie de la véritable nature du corps que l'on examine.

Si par exemple le corps soumis à l'action de la chaleur dégage de l'oxygène et des vapeurs rutilantes en laissant un résidu d'oxyde de plomb, c'est que ce corps est de l'azotate de plomb ; si en chauffant un autre corps dans un tube de verre, on produit des goudrons et un résidu charbonneux qui disparaît complètement quand on le chauffe sur une lame de platine, c'est que le corps est de nature organique ; si par l'action de la chaleur il se forme des substances goudroneuses et un résidu qui contient à la fois du charbon et du carbonate de potasse, c'est que le corps examiné est un sel organique à base de potasse, etc.

L'action que l'eau exerce sur les corps est aussi un caractère utile dans l'analyse qualitative ; ainsi un sel insoluble dans l'eau ne peut être un azotate, parce que tous les azotates sont solubles ; un carbonate soluble dans l'eau doit être nécessairement un carbonate alcalin, car tous les autres carbonates sont insolubles.

Il peut arriver aussi que la décomposition de certains sels dans l'eau devienne une propriété caractéristique ; c'est ainsi que la décomposition par l'eau des sels d'étain, de bismuth, d'antimoine, établit dans l'étude des sels une distinction importante.

L'action de l'alcool, de l'esprit de bois et de l'éther sur les différents corps est surtout importante à consulter lorsqu'il s'agit de caractériser des substances organiques.

Après avoir mis la substance à reconnaître en contact avec l'eau, on fait réagir sur elle les acides étendus ou concentrés. Les acides que l'on emploie de préférence sont :

- 1° L'acide sulfurique, qui décompose les carbonates avec effervescence, déplace les acides azotique, chlorhydrique, acétique de leurs sels,

et dissout certains métaux en dégageant de l'hydrogène ou de l'acide sulfureux ;

2° L'acide chlorhydrique, qui est surtout employé pour dissoudre les oxydes métalliques ;

3° L'acide azotique, qui attaque la plupart des métaux en dégageant des vapeurs rutilantes ;

4° L'eau régale, qui dissout tous les métaux que les acides seuls ne peuvent attaquer.

Dans l'analyse qualitative, les acides sont employés non seulement pour dissoudre les corps, mais encore pour les caractériser.

Ainsi l'acide azotique transforme l'étain en acide métastannique ; l'acide sulfurique forme dans les sels de plomb un précipité de sulfate de plomb insoluble ; l'acide chlorhydrique précipite les sels d'argent en blanc, etc.

Quant aux dissolutions alcalines, on les emploie principalement pour reconnaître les sels ammoniacaux dont elles dégagent l'ammoniaque, ou bien pour précipiter les bases de leurs dissolutions.

Les essais d'analyse qualitative doivent être faits, en général, sur des substances préalablement dissoutes.

Les liquides que l'on emploie pour dissoudre les corps sont ceux que nous avons déjà nommés, c'est-à-dire l'eau pure ou acidulée, les acides azotique, chlorhydrique, l'eau régale.

Si l'eau ou les acides n'exercent aucune action sur la substance que l'on examine, on attaque cette substance par des alcalis libres ou carbonatés, en la calcinant avec deux ou trois fois son poids de potasse au creuset d'argent, ou avec du carbonate de potasse au creuset de platine ; la masse reprise alors par un acide se dissout facilement.

On peut aussi avoir recours, pour agir sur les sels insolubles, à l'action des dissolutions de carbonates alcalins qui forment avec la base du sel un carbonate insoluble qui est attaqué par l'acide azotique, et avec l'acide, un sel alcalin qui est soluble dans l'eau.

Nous dirons maintenant comment on reconnaît à quel groupe de corps appartient la substance que l'on examine.

1° Les métalloïdes, étant peu nombreux, se reconnaissent avec la plus grande facilité ; on trouve en général dans leurs caractères physiques, ou dans leur action sur l'oxygène, des propriétés assez nettes pour les caractériser.

L'oxygène, l'hydrogène, l'azote, le chloré, se distinguent facilement des autres gaz.

Le brome, l'iode, l'arsenic, le phosphore, le soufre, le sélénium, etc., se reconnaissent à leurs propriétés physiques ou à leur action sur l'oxygène.

2° Un métal se reconnaît à son éclat, à son insolubilité dans l'eau à l'ac-

tion des acides sulfurique et chlorhydrique qui le dissolvent souvent en produisant de l'hydrogène, à l'action de l'acide azotique qui l'attaque en dégageant des vapeurs rutilantes. Les réactifs mis en rapport avec la dissolution du métal dans un acide complètent cette série d'épreuves.

3° Un alliage présente les mêmes caractères que les métaux ; seulement en le dissolvant dans les acides ou dans l'eau régale, on constate dans la dissolution la présence de deux ou de plusieurs métaux.

4° Un acide est caractérisé par sa réaction sur le tournesol et la propriété qu'il possède de former des sels en s'unissant aux bases.

5° Les bases se reconnaissent à leur action sur la couleur bleue de la violette et sur le tournesol rougi par les acides, à la propriété qu'elles possèdent de former des sels en se combinant aux acides.

6° Les oxides métalliques sont en général insolubles dans l'eau ; s'ils sont basiques, ils se dissolvent dans les acides et sont précipités de leurs dissolutions par les bases. Lorsque les oxides sont indifférents, l'acide chlorhydrique les dissout en dégageant du chlore.

7° On reconnaît un sel à sa couleur, à son aspect qui n'est jamais métallique, à sa solubilité dans l'eau ou dans les acides.

Le sel étant une fois dissous, on constate dans la dissolution la présence de l'acide et de la base qui le constituent.

8° Un corps binaire dont l'oxygène n'est pas un des éléments, étant mis dans l'eau, se comporte souvent comme un véritable sel ; mais s'il est insoluble, on doit rechercher alors au moyen des réactifs la nature des deux corps qui le constituent : c'est ainsi qu'on reconnaît un sulfure en ce qu'il dégage de l'acide sulfhydrique quand on le traite par les acides, ou qu'il forme de l'acide sulfureux et un sulfate lorsqu'on le grille à l'air ; un chlorure dégage de l'acide chlorhydrique sous l'influence de l'acide sulfurique, ou du chlore lorsqu'on le chauffe avec de l'acide sulfurique et du peroxide de manganèse, etc.

L'analyse qualitative des acides ne présente pas de difficultés. En parlant des acides en particulier, nous avons insisté sur leurs propriétés caractéristiques qui sont toujours très tranchées.

Nous dirons comment on peut reconnaître la nature du métal contenu dans un sel, en insistant seulement sur les métaux usuels qui peuvent se présenter le plus souvent dans l'analyse. Nous supposons que la base à reconnaître soit formée par la combinaison de l'oxygène avec un des métaux suivants : Potassium, sodium, calcium, barium, strontium, magnésium, aluminium, glucinium, manganèse, fer, chrome, zinc, cadmium, étain, nickel, cobalt, antimoine, bismuth, plomb, cuivre, mercure, argent, or, platine.

La dissolution est soumise aux épreuves suivantes :

1° La liqueur est traitée par un carbonate alcalin ; s'il ne se forme

pas de précipité, le sel est à base alcaline. La classe des métaux alcalins comprend la potasse, la soude, la lithine, l'ammoniaque.

2° Si la dissolution est précipitée par un carbonate, elle contient soit un métal alcalino-terreux, soit un métal terreux, ou bien un métal proprement dit ; l'or et le platine sont les seuls métaux, parmi ceux que nous avons cités, qui ne soient pas précipités de leurs dissolutions par les carbonates solubles ; on les distingue immédiatement des métaux alcalins, car leurs sels sont colorés, tandis que les sels alcalins sont incolores.

On peut établir plusieurs subdivisions parmi les métaux précipitables par les carbonates.

1° Si la dissolution étendue n'est pas précipitée par l'ammoniaque, l'acide sulfhydrique, le sulphydrate d'ammoniaque, le cyanoferrure de potassium, elle contient un sel alcalino-terreux, c'est-à-dire un sel à base de chaux, de barite ou de strontiane.

2° Si la dissolution est précipitée par l'ammoniaque, et que le cyanoferrure n'y forme aucun trouble, elle contient un sel terreux, c'est-à-dire à base de magnésie, de glucine, d'alumine. Nous rappellerons toutefois que le cyanoferrure de potassium forme, après un certain temps, un précipité blanc, léger, dans les sels d'alumine.

3° Si la dissolution est précipitée par le cyanoferrure de potassium, par les sulfures ou par la potasse, elle contient un sel métallique proprement dit, c'est-à-dire, un oxide à base de manganèse, de fer, de chrome, de zinc, de cadmium, d'étain, de nickel, de cobalt, d'antimoine, de bismuth, de plomb, de cuivre, de mercure, d'argent, d'or ou de platine.

Au moyen de quelques réactifs, tels que la potasse, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les sulfures, le cyanoferrure de potassium, on a donc pu partager les principaux métaux en quatre groupes.

Nous allons maintenant prendre chaque groupe en particulier, et démontrer qu'il est facile de distinguer les uns des autres les métaux qui s'y trouvent placés.

PREMIER GROUPE. Sels alcalins. — Les sels alcalins ne sont pas précipités par les carbonates solubles, le cyanoferrure de potassium, l'acide sulfhydrique, les sulfures. Ce groupe comprend les sels à base de potasse, de soude, d'ammoniaque et de lithine ; ils se reconnaissent aux caractères suivants :

1° *Sels de potasse.* — Les acides tartrique, hydrofluosilicique, chlorique, perchlorique et le sulfate d'alumine, y forment des précipités blancs peu solubles. Le bichlorure de platine les précipite en jaune.

2° *Sels de soude.* — Leur dissolution est précipitée par l'antimoniade de potasse grenu.

3° *Sels d'ammoniaque.* — La potasse ou la chaux en dégagent un gaz *alcalin* d'une odeur vive et caractéristique.

DEUXIÈME GROUPE. Sels alcalino-terreux. — Les sels alcalino-terreux, en dissolution étendue, ne sont pas précipités par le cyanoferrure de potassium, l'acide sulfhydrique, les sulfures, l'ammoniaque; ce groupe comprend les sels de chaux, de barite et de strontiane.

Ces sels se distinguent les uns des autres par les caractères suivants :

1° *Sels de chaux.* — L'oxalate d'ammoniaque produit dans leur dissolution, même en présence des sels ammoniacaux, un précipité blanc insoluble dans l'acide acétique, soluble dans l'acide azotique. Les sulfates alcalins forment dans leurs dissolutions concentrées un précipité qu'une grande quantité d'eau fait disparaître, et qui se reproduit de nouveau lorsqu'on ajoute de l'alcool à la liqueur.

2° *Sels de barite.* — L'acide sulfurique ou les sulfates forment dans leur dissolution même très étendue, un précipité blanc insoluble dans l'eau et dans les acides, légèrement soluble dans l'acide sulfurique concentré. L'acide hydrofluosilicique, les sels sulfazotés, les précipitent aussi en blanc.

3° *Sels de strontiane.* — Ces sels ne sont pas précipités par l'acide hydrofluosilicique et par les sels sulfazotés; ils forment un précipité blanc avec l'acide sulfurique ou les sulfates, surtout en présence de l'alcool; mais un excès d'eau considérable dissout le précipité. Ils colorent la flamme de l'alcool en rouge.

TROISIÈME GROUPE. Sels terreux. — Les sels terreux ne sont précipités ni par l'acide sulfhydrique, ni par le cyanoferrure de potassium. Ils sont précipités par l'ammoniaque; ce groupe comprend les sels de magnésie, d'alumine et de glucine.

Ces sels se distinguent les uns des autres par les caractères suivants :

1° *Sels de magnésie.* — Les bi-carbonates n'y forment pas de précipité à froid, mais le précipité apparaît par l'ébullition de la liqueur. Le phosphate de soude ammoniacal y produit un précipité blanc de phosphate ammoniaco-magnésien. La potasse en sépare la magnésie sous la forme d'un précipité blanc léger.

L'ammoniaque ne précipite pas les sels de magnésie acides; et forme un précipité incomplet de magnésie dans les sels neutres.

2° *Sels d'alumine.* — Les sels d'alumine sont précipités par l'ammoniaque et par les bi-carbonates; le cyanoferrure de potassium ne les trouble qu'au bout de quelque temps.

La potasse y forme un précipité gélatineux soluble dans un excès d'alcali. Le sulfhydrate d'ammoniaque en précipite de l'alumine.

3° *Sels de glucine.* — Le carbonate d'ammoniaque produit dans leur dissolution un précipité blanc soluble dans un excès de réactif.

QUATRIÈME GROUPE. Sels métalliques proprement dits. — Les sels métalliques sont caractérisés par les propriétés suivantes: ils sont ordinairement précipités par la potasse et l'ammoniaque, l'acide sulfhydrique ou les sulfures, le cyanoferrure de potassium, et par les carbonates solubles.

Il peut arriver que des sels métalliques ne soient pas précipités par tous les réactifs précédents, mais ils le sont toujours par l'un d'eux au moins; ainsi, le cyanoferrure de potassium, les carbonates alcalins, ne troublent pas la dissolution des sels de platine, mais le sulphydrate d'ammoniaque y forme un précipité noir de sulfure de platine.

On peut dire, d'une manière générale, que l'emploi successif des alcalis, des carbonates alcalins, du cyanoferrure de potassium, de l'acide sulphydrique, des sulfures, suffit toujours pour caractériser un sel métallique.

L'action de l'acide sulphydrique et des sulfures solubles sur les sels métalliques permet de diviser les métaux en deux classes.

La première classe comprend les métaux qui sont précipités de leurs dissolutions acides par l'acide sulphydrique.

La seconde classe comprend les métaux qui, n'étant pas précipités de leur dissolution par l'acide sulphydrique, sont précipités par les sulfures.

En tenant compte de la couleur du précipité, de sa solubilité ou de son insolubilité dans un excès de réactif, et de quelques autres caractères tirés des propriétés générales de chaque métal, il est toujours facile de caractériser un sel métallique: c'est ce qu'indique le tableau suivant.

Métaux précipités de leur dissolution par l'acide sulphydrique.

Métaux.	Couleur du précipité produit par l'acide sulphydrique.	Caractères des sels métalliques tirés de leurs propriétés générales.
PLOMB . . .	NOIR.	Précipité blanc avec l'acide sulfurique et les sulfates, noircissant par l'hydrogène sulfuré.
BISMUTH . .	NOIR.	Ne sont pas précipités par l'acide sulfurique; forment avec la potasse un précipité insoluble dans un excès de réactif. Les sels de bismuth en dissolution dans un acide sont troublés par l'eau.
CUIVRE . . .	NOIR.	Décomposés par le fer qui se recouvre d'un dépôt métallique rouge; donnent avec la potasse un précipité bleu qui devient brun par l'ébullition; précipitent en brun par le cyanoferrure de potassium; se colorent en bleu par un excès d'ammoniaque.
ARGENT. . .	NOIR.	Forment avec l'acide chlorhydrique ou les chlorures un précipité blanc, calleboté, noircissant à la lumière, soluble dans l'ammoniaque et les hyposulfites.
MERCURE. .	NOIR.	Décomposés par le cuivre qui se recouvre de mercure; décomposés en rouge par la potasse, qui détermine la volatilisation du mercure.
OR.	NOIR.	Précipité d'or métallique avec le sulfate de fer, et de pourpro de Cassius avec le protochlorure d'étain.

Métaux précipités de leur dissolution par l'acide sulfhydrique.

(Suite.)

Métaux.	Couleur du précipité produit par l'acide sulfhydrique.	Caractères des sels métalliques tirés de leurs propriétés générales.
PLATINE . . .	NOIR.	Précipité jaune avec les sels de potasse et les sels ammoniacaux; ce dernier précipité est décomposé par la calcination, et donne du platine métallique.
ÉTAIN . . .	BRUN FONCÉ. . .	Forme du pourpre de Cassius avec les sels d'or. Si le sel d'étain est au maximum, il ne réduit pas les sels d'or, et le précipité qu'il forme avec l'hydrogène sulfuré est jaune et soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque.
CADMIUM . . .	JAUNE	Décomposés par le zinc qui forme un dépôt métallique de cadmium; leur dissolution n'est pas troublée par l'eau; la potasse y forme un précipité blanc insoluble dans un excès de réactif.
ANTIMOINE.	JAUNE ORANGÉ. .	Leur dissolution est troublée par l'eau. L'acide tartrique s'oppose à leur décomposition par l'eau.

Métaux qui ne sont pas précipités de leur dissolution acide par l'acide sulfhydrique libre, mais qui sont précipités par le sulfhydrate d'ammoniaque.

Métaux.	Couleur du précipité formé par le sulfhydrate d'ammoniaque.	Caractères des sels métalliques tirés de leurs propriétés générales.
COBALT. . .	NOIR.	Son oxide colore les fondants en bleu, et se dissout dans l'ammoniaque avec laquelle il forme une liqueur jaune acajou.
NICKEL. . .	NOIR.	Son oxide colore les fondants en vert. L'ammoniaque forme un précipité qui se redissout dans un excès de réactif; la liqueur se colore en bleu.
FER.	NOIR.	Précipité bleu avec le cyanoferrure de potassium; noir bleuâtre avec l'infusion de noix de galles; coloration rouge avec le sulfo-cyanure de potassium.
CHROME. . .	VERT (sesqui-oxide de chrome hydraté).	Colore les fondants en vert; donnent du chromate jaune de potasse quand on les calcine avec de la potasse et du nitre.
MANGANÈSE.	COULEUR DE CHAIR.	Produit du caméléon quand on les chauffe avec de la potasse et du nitre.
ZINC. . . .	BLANC.	La potasse et l'ammoniaque forment un précipité blanc qui est soluble dans un excès de réactif. Le cyanoferride de potassium les précipite en jaune.

Nous démontrerons maintenant par quelques exemples, qu'au moyen des subdivisions que nous venons d'établir parmi les métaux, il est facile de caractériser une dissolution métallique.

Premier exemple. — Une dissolution métallique ne précipite pas par les carbonates, par le cyanoferrure de potassium et par les sulfures; elle forme un précipité blanc avec le sulfate d'alumine et un précipité jaune avec le perchlorure de platine.

Cette dissolution appartient au premier groupe; elle contient un sel de potasse.

Deuxième exemple. — Une dissolution ne se trouble, ni par les sulfures, ni par le cyanoferrure de potassium, et forme un précipité blanc avec l'ammoniaque et les carbonates alcalins. Elle appartient donc au troisième groupe; elle contient de la magnésie, de l'alumine ou de la glucine.

Les bicarbonates ne la troublent pas à froid; et y forment un précipité blanc par l'ébullition; la potasse en sépare un précipité blanc, insoluble dans un excès de potasse. Cette dissolution contient un sel de magnésie.

Troisième exemple. — Une dissolution précipite par les carbonates, le cyanoferrure et les sulfures. Elle appartient au quatrième groupe.

La dissolution, même très acide, forme avec l'hydrogène sulfuré, un précipité; elle se trouble par l'acide sulfurique ou les sulfates très étendus; le précipité noircit par l'acide sulfhydrique.

Cette dissolution contient un sel de plomb.

Dans une recherche analytique, il ne faudrait pas s'en rapporter aux seuls caractères que nous avons indiqués dans les tableaux précédents; on doit en outre consulter toutes les propriétés des sels métalliques qui ont été données en traitant de chaque métal en particulier.

Pour reconnaître la nature de l'acide contenu dans le sel, on devra se reporter également aux propriétés des acides qui ont été indiquées à l'histoire des métalloïdes et dans l'article consacré aux caractères généraux des principaux sels.

ANALYSE DES MÉLANGES DE DIFFÉRENTS MÉTAUX.

Jusqu'ici nous n'avons considéré que des corps isolés; il nous reste à parler maintenant des procédés que l'on peut employer pour reconnaître la nature des mélanges qui se présentent le plus souvent, et pour opérer la séparation et le dosage des corps qui les constituent.

En faisant l'étude des métaux, nous avons fait connaître déjà plusieurs procédés d'analyse de mélanges: ainsi en traitant des *verres* et des *porcelaines*, nous avons dit comment on opérerait la séparation de la silice, de l'alumine, de la magnésie, de la chaux, de l'oxide de fer et de la potasse. A l'article *Fer* nous avons parlé de la séparation du fer et du

manganèse, et de l'analyse d'un mélange de protoxide et de sesqui-oxide de fer.

A l'article *Cobalt* nous avons parlé de la séparation du cobalt et du nickel.

Nous traiterons maintenant de l'analyse de quelques mélanges qui n'ont pas été examinés précédemment.

Séparation de la soude d'avec la potasse. — Dosage de ces deux bases.

Pour séparer la potasse de la soude, et pour doser ces deux bases, on peut avoir recours aux procédés suivants :

1° On transforme les deux bases en chlorures en précipitant leurs sulfates par le chlorure de barium ; on détermine le poids de ces chlorures ; on les dissout dans le moins d'eau possible, et l'on précipite la dissolution par du bichlorure de platine : la liqueur est évaporée jusqu'à sec, et reprise par de l'alcool à 80° ; le précipité est jeté sur un filtre, lavé à l'alcool et séché avec soin ; le poids du chlorure double de potassium et de platine fait connaître la quantité de potasse ; la soude s'obtient par soustraction.

2° On transforme les deux bases en chlorures, et l'on apprécie la proportion de ces deux corps par le procédé de M. Gay-Lussac que nous avons fait connaître en traitant du chlorure de potassium.

Ce mode d'analyse n'est praticable qu'autant qu'on peut se procurer une cinquantaine de grammes des deux chlorures.

3° On transforme les deux bases en sulfates, et on les pèse à cet état. On détermine au moyen d'un sel de barite la quantité d'acide sulfurique qu'ils contiennent ; à l'aide de ces données on calcule la proportion de potasse et de soude contenue dans le mélange.

Nous reproduirons ici, d'après M. Frésenius, les formules générales que l'on peut employer pour faire ce calcul.

A représente le mélange de deux sulfates ; N est le sulfate de soude ; K le sulfate de potasse, et S l'acide sulfurique contenu dans les sulfates :

$$N = \frac{S - (A \times 0,45916)}{0,10207}$$

$$K = A - N.$$

Nous appliquerons ces deux formules à un exemple particulier.

On a reconnu par expérience que le poids du mélange des deux sulfates est de 20 grammes, et qu'il contient une quantité d'acide sulfurique dont le poids est 10,5 ; on trouve :

$$N = \frac{10,5 - (20 \times 0,45916)}{0,10207} = \frac{10,5 - 9,1832}{0,10207} = \frac{1,3168}{0,10207} = 12,9.$$

$$K = 20 - 12,9 = 7,1.$$

Le mélange des deux sulfates pesant 20 grammes est donc formé de 12,9 de sulfate de soude et de 7,1 de sulfate de potasse.

Séparation de la barite et de la strontiane.

Ces deux bases se trouvent souvent mélangées dans leurs combinaisons naturelles, et particulièrement dans les carbonates et les sulfates, il importe de pouvoir les séparer l'une de l'autre facilement, et surtout de déterminer leurs proportions respectives.

On les fait passer à l'état de chlorures, et l'on verse dans leur dissolution un excès d'acide hydrofluosilicique qui ne précipite que la barite. Les cristaux blancs, microscopiques d'hydrofluosilicate de barite, sont recueillis avec soin sur un filtre, et séchés vers 200°. Ils servent à calculer la proportion de barite.

La liqueur qui surnage le précipité est évaporée à sec avec un léger excès d'acide sulfurique, et chauffée au rouge sombre. Elle laisse pour résidu du sulfate de strontiane; ce sel ne retient que des quantités extrêmement faibles de sulfate de barite.

La barite pourrait encore être séparée de la strontiane par l'acide sulfurique, en étendant la dissolution d'une très grande quantité d'eau; le sulfate de barite seul serait précipité. La liqueur concentrée et mêlée à de l'alcool donnerait en second lieu le sulfate de strontiane: ce procédé ne peut être employé que dans le cas où la strontiane se trouve en petite quantité dans le mélange.

Séparation de la barite et de la chaux.

Ces deux bases sont transformées en chlorures, et l'on ajoute dans la dissolution de l'acide sulfurique étendu de 400 à 500 parties d'eau; le sulfate de barite se dépose, tandis que le sulfate de chaux reste en dissolution. On jette le sulfate de barite sur un filtre; on sature par l'ammoniaque les eaux de lavage, on les évapore, et on les précipite par l'oxalate d'ammoniaque; l'oxalate de chaux calciné avec de l'acide sulfurique est transformé en sulfate de chaux dont le poids fait connaître la quantité de chaux qui se trouvait dans le mélange.

Séparation de la strontiane et de la chaux.

Ces deux oxides amenés à l'état d'azotates sont traités à froid par l'alcool absolu.

L'azotate de chaux seul se dissout. On le transforme en sulfate dont on détermine le poids.

Le résidu lavé à l'alcool, séché et calciné, donne le poids de la strontiane.

Les dissolutions alcooliques sont ensuite précipitées par l'oxalate d'ammoniaque.

Séparation de la barite, de la strontiane, de la chaux et de la magnésie.

On verse dans la dissolution de ces différentes bases du chlorhydrate d'ammoniaque, et l'on précipite par le carbonate de potasse, la barite, la strontiane et la chaux à l'état de carbonates.

La magnésie seule reste dans la liqueur où elle est retenue par la présence du chlorhydrate d'ammoniaque. Cette liqueur réunie aux eaux de lavage des trois carbonates, est traitée par une dissolution de phosphate de soude ammoniacal. Le phosphate ammoniaco-magnésien qui se précipite, est lavé et calciné. Le poids du phosphate de magnésie qui reste, fait connaître celui de la magnésie même. Les trois carbonates insolubles sont transformés en chlorures ; on sépare la barite par l'acide hydrofluosilicique. On concentre la liqueur filtrée, et l'on précipite la strontiane et la chaux à l'état de sulfate au moyen de l'acide sulfurique et de l'alcool. Ces sulfates sont transformés en carbonates, et changés ensuite en azotates, par l'acide azotique.

On sépare enfin l'azotate de chaux de l'azotate de strontiane par la méthode décrite précédemment.

Séparation de la chaux d'avec la magnésie.

1° On verse dans la dissolution, du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'ammoniaque en excès ; on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque ; la magnésie est précipitée, dans la liqueur filtrée, par le phosphate de soude ammoniacal.

2° Quand la chaux et la magnésie sont unies à l'acide phosphorique, on acidule la dissolution avec de l'acide acétique, et l'on précipite la chaux à l'état d'oxalate de chaux ; la magnésie qui reste entièrement dans la liqueur filtrée, est précipitée par le phosphate de soude ammoniacal à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien basique.

Séparation de la magnésie d'avec l'alumine.

On verse dans la liqueur du bicarbonate de potasse qui précipite l'alumine combinée à une faible quantité de potasse. Ce précipité est redissous dans l'acide chlorhydrique, et la liqueur est traitée par le sulfhydrate d'ammoniaque qui précipite l'alumine pure ; quant à la magnésie, on la précipite des eaux filtrées à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien basique, ou bien on fait bouillir la dissolution magnésienne avec un excès de carbonate de potasse, et après avoir recueilli et lavé la magnésie blanche qui s'est déposée, on la calcine ; le résidu est de la magnésie pure.

Séparation de l'alumine, de la magnésie et de la chaux.

On verse dans la dissolution, de l'ammoniaque caustique, après y avoir d'abord ajouté du sel ammoniac ; l'alumine se précipite. On filtre rapidement la liqueur pour qu'il ne se forme pas de carbonate de chaux par suite de l'absorption de l'acide carbonique de l'air par l'ammoniaque.

On précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque.

La liqueur et les eaux de lavage contenant la magnésie sont évaporées à siccité, et le résidu est soumis à la calcination, afin de chasser tous

les sels ammoniacaux ; on dissout le résidu dans l'acide chlorhydrique, et l'on précipite la magnésie à l'état de carbonate ou de phosphate ammoniaco-magnésien.

Séparation de la silice, de l'alumine, de la glucine, de la chaux et de l'oxide de fer.

La substance à analyser est attaquée au rouge sombre dans un creuset d'argent par 3 ou 4 fois son poids de potasse à l'alcool ; le résidu est traité par l'eau et par un excès d'acide chlorhydrique.

Tous les oxides se dissolvent. La liqueur est évaporée à siccité dans une capsule de porcelaine ; le résidu repris à chaud par l'acide chlorhydrique faible, laisse la silice à l'état insoluble ; on détermine le poids de cet acide.

La liqueur est mêlée à du sel ammoniac et à de l'ammoniaque caustique qui précipite toutes les bases, à l'exception de la chaux. Le précipité est séparé de la liqueur et lavé. La liqueur et les eaux de lavage traitées par l'oxalate d'ammoniaque laissent précipiter la chaux à l'état d'oxalate.

Le précipité formé d'alumine, de glucine et d'oxide de fer, est mis en ébullition avec un grand excès de potasse caustique qui redissout l'alumine et la glucine en laissant le sesqui-oxide de fer hydraté, qu'on lave et qu'on calcine.

La dissolution alcaline contenant l'alumine et la glucine est sursaturée par l'acide chlorhydrique ou l'acide azotique, et mêlée à un grand excès de carbonate d'ammoniaque qui dissout la glucine. Il ne reste qu'à laver l'alumine, à la chauffer au rouge et à la peser.

La liqueur contenant la glucine laisse précipiter cette base, par une longue ébullition ou par une évaporation à sec.

Séparation des oxides de fer, de manganèse, de zinc, de cadmium, de cuivre, de plomb, de bismuth, de mercure, d'étain et d'antimoine.

Lorsque plusieurs sels métalliques se trouvent mêlés dans une même liqueur, le principe de l'analyse qualitative consiste en général à subdiviser ces métaux en deux ou trois groupes, et à examiner ensuite séparément les métaux qui constituent chacun de ces groupes.

L'emploi de l'acide sulfhydrique et du sulfhydrate d'ammoniaque permet d'établir ces subdivisions.

Supposons en effet que l'on fasse passer un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution métallique complexe ; plusieurs métaux seront précipités par ce réactif, et d'autres ne seront pas précipités ; il restera donc en dissolution des métaux non précipitables par l'acide sulfhydrique qui constitueront le premier groupe.

Le précipité formé par l'acide sulfhydrique, pourra être traité par un excès de sulfhydrate d'ammoniaque qui dissout plusieurs sulfures métalliques.

On obtiendra ainsi deux nouveaux groupes de métaux qui compren-

dront l'un les métaux dont les sulfures sont insolubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque, et l'autre les métaux dont les sulfures se dissolvent dans un excès de ce réactif.

On aura donc divisé les métaux en trois groupes :

- 1° Métaux précipitables par l'acide sulfhydrique ;
- 2° Métaux dont les sulfures sont insolubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque ;
- 3° Métaux dont les sulfures sont solubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

Ces trois subdivisions étant une fois établies, on opérera la séparation des métaux qui se trouvent dans chaque groupe, en faisant intervenir certains caractères tirés des propriétés de chaque métal ; ainsi le plomb sera précipité par l'acide sulfurique à l'état de sulfate insoluble ; l'argent à l'état de chlorure d'argent insoluble, etc.

Nous appliquerons ces principes généraux à l'analyse d'un mélange contenant les métaux suivants : Fer, manganèse, zinc, cadmium, cuivre, plomb, bismuth, mercure, étain et antimoine.

Ces métaux étant dissous dans l'eau régale, on y fait passer un excès d'acide sulfhydrique qui les précipite, à l'exception du fer, du manganèse et du zinc.

La liqueur filtrée contenant les trois métaux qui ne sont pas précipités par l'acide sulfhydrique, est mise en ébullition avec une petite quantité d'acide azotique, afin de suroxyder le sel de fer qui avait été ramené au minimum par l'acide sulfhydrique ; on traite alors cette liqueur à froid par un excès de carbonate de barite qui précipite le sesqui-oxide de fer ; pour séparer cet oxide de l'excès de carbonate de barite, on lave le précipité avec soin, et on le reprend par de l'acide sulfurique qui forme du sulfate de barite insoluble et du sulfate de peroxide de fer soluble.

La dissolution du sel de fer est alors traitée par de l'ammoniaque qui précipite le peroxide de fer.

En traitant la liqueur acide par du carbonate de barite, il s'est formé une certaine quantité de sel de barite soluble ; on peut se débarrasser de la barite en ajoutant dans la dissolution de l'acide sulfurique.

On sépare le zinc du manganèse par les deux méthodes suivantes :

1° On verse dans la liqueur un excès de potasse qui précipite le manganèse à l'état d'hydrate de protoxide de manganèse, et qui dissout l'oxide de zinc. L'oxide de manganèse, lavé et calciné à l'air, est pesé à l'état d'oxide rouge Mn^3O^4 ; quant à l'oxide de zinc, on sature d'abord la liqueur alcaline par un excès d'acide chlorhydrique, et on le précipite par du carbonate de potasse ; le carbonate de zinc lavé et calciné donne de l'oxide de zinc.

2° Pour séparer le zinc du manganèse, on peut ajouter à la liqueur qui contient les deux sels, un excès d'acétate de soude, et faire passer dans

la dissolution un courant d'acide sulfhydrique ; le zinc est seul précipité, tandis que le manganèse reste en dissolution ; ces deux métaux étant une fois séparés l'un de l'autre, on les dose par les méthodes ordinaires.

Après avoir ainsi reconnu et dosé le fer, le manganèse, et le zinc, on procède à la séparation des métaux qui ont été précipités par l'acide sulfhydrique.

Le mélange des divers sulfures métalliques est mis en digestion avec un excès de sulfhydrate d'ammoniaque qui dissout les sulfures d'antimoine et d'étain.

Ces deux sulfures sont précipités par un acide, redissous dans l'eau régale ; l'étain et l'antimoine sont ensuite séparés l'un de l'autre par une méthode qui a été donnée en traitant de l'antimoine.

Il ne reste plus qu'à opérer la séparation des sulfures insolubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque, c'est-à-dire des sulfures de cadmium, de cuivre, de plomb, de bismuth et de mercure.

Ce mélange, chauffé à une température rouge, laisse dégager tout le sulfure de mercure.

Le résidu de la calcination traité par de l'acide azotique donne des sulfates de cadmium, de cuivre et de bismuth, qui sont solubles, et du sulfate de plomb insoluble que l'on sépare par filtration.

Un excès d'ammoniaque ajouté dans la liqueur précipite l'oxide de bismuth.

Pour séparer le cuivre du cadmium, on sursature la liqueur par une grande quantité d'ammoniaque caustique, on la porte à l'ébullition, et on y verse du sulfure de sodium jusqu'au moment où la dissolution cesse d'être colorée. Le cuivre se précipite le premier à l'état d'oxisulfure noir, que l'on peut séparer par le filtre ; en continuant à ajouter du sulfure de sodium, le cadmium se dépose à l'état de sulfure jaune.

ANALYSE DES GAZ.

GÉNÉRALITÉS SUR LES GAZ.

Le nombre des fluides électriques, comparé à celui des solides et des liquides, est extrêmement faible ; car dans l'état actuel de la chimie ce nombre ne s'élève pas à 40.

Parmi ces gaz, il n'y en a que 7 qui existent dans la nature. Ce sont les gaz oxigène, azote, acide carbonique, gaz des marais, gaz oléfiant, ammoniac, acide sulfureux ; les autres se produisent par des réactions chimiques.

Les gaz obtenus à l'état de pureté se distinguent très facilement les uns des autres. Il suffit ordinairement de consulter leurs propriétés physiques, leur action sur l'air ou sur l'eau et sur les dissolutions alcalines, pour les caractériser.

Les gaz colorés sont en petit nombre. Ce sont le chlore, l'acide hypochlorique, l'acide chloreux et l'acide hypochloreux.

La plupart des gaz ont une odeur plus ou moins forte et caractéristique. Les seuls gaz inodores sont l'oxygène, l'azote, l'hydrogène, l'oxyde de carbone, l'acide carbonique, le protoxyde d'azote et les carbures d'hydrogène.

Plusieurs gaz produisent, à l'air, des vapeurs blanches dues à leur action sur la vapeur aqueuse contenue dans l'atmosphère. Ces gaz sont les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, fluorure de bore, fluorure de silicium, chlorure de bore.

Le seul gaz alcalin connu est l'ammoniaque.

Les liquides dans lesquels on recueille les gaz sont surtout le mercure et l'eau ; dans des cas très rares on se sert d'eau salée ou d'huile.

Le mercure ne dissout aucun gaz, mais il agit chimiquement sur plusieurs fluides électriques ; il les absorbe tantôt complètement, tantôt en partie en les décomposant ; tels sont les acides chloreux et hypochloreux, l'acide iodhydrique.

Il existe un très grand nombre de gaz qui sont solubles ou décomposables par l'eau.

Gaz décomposés par l'eau.

- 1° Acide chloroxycarbonique. . $\text{ClCO} + \text{HO} = \text{HCl} + \text{CO}^2$;
 2° Chlorure de bore. $\text{BCl}^6 + 6\text{HO} = 6\text{HCl} + \text{BO}^6$;
 3° Fluorure de bore. $\text{BF}^6 + 6\text{HO} = 6\text{HF} + \text{BO}^6$;
 4° Fluorure de silicium. $3(\text{SiF}^3) + 3\text{HO} = \text{SiO}^3 + (\text{SiF}^3)^2, (\text{HF})^3$.

Le cyanogène se décompose dans l'eau, mais avec lenteur et à la lumière seulement.

Gaz qui sont trop solubles pour pouvoir être recueillis sur l'eau.

Ce groupe comprend les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, sulfureux, hypochloreux, le gaz ammoniac, le monohydrate de méthylène.

Lorsqu'un gaz attaque le mercure, et qu'il est soluble dans l'eau, on le recueille dans des flacons bien desséchés et remplis d'air. C'est ainsi que l'on prépare le chlore et les acides hypochloreux et iodhydrique gazeux.

Pour analyser facilement les mélanges gazeux, M. Thenard a proposé d'examiner, d'une manière générale, l'action que la potasse et l'air exercent sur eux. Il a pu aussi diviser les gaz en une série de groupes dont l'étude devient très simple.

On reconnaît si un gaz est soluble dans une dissolution de potasse,

en introduisant dans un tube quelques centimètres cubes de ce gaz, et en y faisant passer une petite quantité de liqueur alcaline. On agite le tube, et l'on reconnaît si le gaz s'est dissous, ou s'il n'a pas sensiblement diminué de volume.

Pour constater l'inflammabilité d'un gaz, il suffit d'approcher une allumette enflammée de l'orifice d'un tube ou d'une éprouvette contenant une petite quantité du gaz que l'on examine.

Les gaz solubles dans une lessive de potasse constituent un premier groupe.

Les gaz insolubles dans la potasse en forment un second, et chacun de ces groupes comprend : 1° des gaz inflammables; 2° des gaz non inflammables.

On peut donc partager les gaz en quatre classes.

Gaz absorbables par une dissolution de potasse et non inflammables.

Acide chlorhydrique.	Acide hypochlorique.
— bromhydrique.	Chlore.
— iodhydrique.	Ammoniaque.
— carbonique.	Chlorure de cyanogène.
— sulfureux.	Fluorure de silicium.
— chloroxicarbonique.	Fluorure de bore.
— hypochloreux.	Chlorure de bore.
— chloreux.	

Gaz absorbables et inflammables.

Acide sulfhydrique.	Cyanogène.
— Sélénhydrique.	Monohydrate de molybdène.
— tellurhydrique.	

Gaz non absorbables par une dissolution de potasse et non inflammables.

Oxigène.	Protoxide d'azote.
Azote.	Deutoxide d'azote.

Gaz non absorbables et inflammables.

Hydrogène.	Hydrogène bicarboné.
Hydrogène phosphoré.	Bicarbure d'hydrogène.
Hydrogène arsénié.	Méthylène.
Oxide de carbone.	Fluorhydrate de méthylène.
Hydrogène proto-carboné.	Chlorhydrate de méthylène.

Lorsqu'on se propose de reconnaître un gaz, il faut donc rechercher d'abord à quel groupe il appartient, et consulter ensuite les caractères des gaz qui composent ce groupe.

Nous rappellerons ici en quelques mots les propriétés caractéristiques des principaux gaz.

PREMIÈRE DIVISION.

Gaz absorbables par la potasse et non inflammables.

1° *Acide chlorhydrique*. — Fumant, très acide, très soluble; sa dissolution forme avec l'azotate d'argent un précipité blanc, caillebotté, devenant violet à la lumière, soluble dans l'ammoniaque et les hyposulfites. Le chlore est sans action sur l'acide chlorhydrique.

2° *Acide bromhydrique*. — Fumant, très acide, très soluble, décomposé par le chlore avec dégagement de vapeurs de brome d'un jaune orangé.

3° *Acide iodhydrique*. — Fumant, très soluble, très acide, décomposé lentement par le mercure qui absorbe l'iode et dégage l'hydrogène; formant avec les sels d'argent un précipité à peine soluble dans l'ammoniaque; détruit subitement par le chlore qui en dégage des vapeurs violettes d'iode; se colorant en brun au contact de l'air humide.

4° *Fluorure de silicium*. — Fumant, acide, donne avec l'eau qui l'absorbe, un dépôt de *silice gélatineuse* et une dissolution d'acide hydrofluosilicique.

5° *Fluorure de bore*. — C'est le plus fumant de tous les gaz; il est absorbé par l'eau en quantité très considérable; il noircit et carbonise le papier.

6° *Acide carbonique*. — Inodore, ne fume pas à l'air, l'eau en dissout à peu près son volume, et rougit faiblement le tournesol. Il forme avec l'eau de chaux un précipité blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans un excès d'acide carbonique.

7° *Acide sulfureux*. — Odeur piquante, caractéristique. Sa dissolution exposée à l'air, ou mêlée à de l'acide azotique, forme avec les sulfates solubles un précipité blanc de sulfate de barite. L'acide sulfureux est absorbé par le borax, par le bi-oxyde de manganèse, et surtout par l'acide plombique avec lequel il forme du sulfate de plomb. La solution aqueuse d'acide sulfureux, mêlée à de l'acide chlorhydrique, produit avec le zinc de l'hydrogène et de l'acide sulfhydrique; la liqueur précipite alors en noir les sels de plomb.

8° *Chlorure de bore*. — Fumant à l'air, acide, absorbé en forte proportion par l'eau. La dissolution contient un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide borique; elle précipite les sels d'argent: lorsqu'après avoir évaporé cette dissolution à siccité, on traite le résidu par l'alcool, ce liquide acquiert la propriété de brûler avec une flamme verte.

9° *Acide chloroxycarbonique*. — Odeur piquante, particulière; décomposé par l'eau en acide chlorhydrique et en acide carbonique.

10° *Acide hypochloreux*. — Couleur jaune orangée peu intense. Odeur vive particulière qui rappelle celle du chlore. Absorbé en grande quantité par l'eau; cette dissolution dégage du chlore avec une vive efferves-

cence quand on la traite par l'acide chlorhydrique: $\text{ClO} + \text{HCl} = \text{HO} + 2\text{Cl}$. Ce gaz est détonant.

11° *Acide chloreux*. — Jaune verdâtre, moins soluble dans l'eau et beaucoup plus stable que l'acide hypochloreux. Une dissolution aqueuse, saturée d'acide chloreux, est d'un jaune d'or; elle contient 5 à 6 fois son volume de ce gaz, et elle n'attaque ni l'or, ni l'antimoine.

L'acide chloreux détonne quand on le chauffe, et donne du chlore et de l'oxygène dans le rapport de 2 à 3 en volume.

12° *Acide hypochlorique*. — Jaune foncé, légèrement verdâtre, d'une odeur de chlore et de caramel: l'eau en dissout environ 8 fois son volume; ce gaz détonne violemment par une légère chaleur.

13° *Chlore*. — Jaune verdâtre; odeur caractéristique. L'eau en prend environ 3 fois son volume à + 8°. Le chlore se distingue surtout des trois gaz précédents, parce qu'il ne détonne pas, et que même, après avoir été chauffé, il est entièrement absorbé par les alcalis; il détruit les couleurs végétales, s'unit à l'arsenic et à l'antimoine avec incandescence; il se combine à volumes égaux avec l'hydrogène.

14° *Ammoniaque*. — Odeur caractéristique, très piquante. C'est le seul gaz alcalin connu; il répand d'épaisses fumées par le contact de l'acide chlorhydrique légèrement étendu d'eau. Il est absorbé en quantité considérable par l'eau.

15° *Chlorure de cyanogène*. — Odeur piquante; neutre aux réactifs; décomposé par la potasse avec laquelle il forme du chlorure de potassium et du cyanate de potasse; ce dernier sel, sous l'influence d'un excès d'alcali, produit un dégagement d'ammoniaque.

DEUXIÈME DIVISION.

Gaz absorbables par la potasse et inflammables.

1° *Acide sulfhydrique*. — Odeur fétide, caractéristique; il brûle avec une flamme bleue, en produisant, en général, un dépôt de soufre. L'eau en dissout 3 fois son volume. Il noircit l'argent, précipite en noir les sels de plomb et de cuivre; il est décomposé par le chlore qui produit un dépôt de soufre.

2° *Acide sélénhydrique*. — Odeur fétide; le chlore en sépare une poudre d'un rouge cinabre. L'air humide le décompose; il se produit de l'eau et un dépôt de sélénium. Il forme avec les sels de zinc un précipité couleur de chair.

3° *Acide tellurhydrique*. — Il produit un dépôt de tellure sous la forme d'une poussière brune d'un aspect métallique, lorsqu'on le mêle avec de l'air humide, ou qu'on le traite par le chlore.

4° *Cyanogène*. — Odeur vive, particulière, qui affecte les yeux; brûle

avec une flamme pourpre, et précipite, après cette combustion, l'eau de chaux.

5° *Monohydrate de méthylène*. — Odeur éthérée, agréable, neutre aux réactifs colorés; soluble dans l'alcool et l'esprit de bois; précipite l'eau de chaux après la combustion.

TROISIÈME DIVISION.

Gaz non absorbables par la potasse et non inflammables.

1° *Oxigène*. — Presque insoluble dans l'eau, sans odeur, rallume une allumette présentant encore un point rouge, s'unit sous l'influence d'une étincelle électrique ou du platine divisé au double de son volume d'hydrogène, rend le bi-oxide d'azote rutilant, en le transformant en acide hypo-azotique.

2° *Azote*. — Incolore, inodore, éteint les corps en combustion. Comme il n'y a que 4 gaz non absorbables par la potasse et non inflammables, et que l'azote est compris au nombre de ces 4 gaz, on ne peut le confondre qu'avec l'oxigène, le protoxide et le bi-oxide d'azote; la distinction est facile à établir, puisque les deux premiers activent la combustion, tandis que l'azote l'empêche, et que le bi-oxide d'azote devient rutilant au contact de l'air.

3° *Protoxide d'azote*. — Rallume les corps en combustion comme l'oxigène, mais avec moins de vivacité, soluble dans le double environ de son volume d'eau; décomposé au rouge, dans une cloche courbe, par des corps avides d'oxigène, comme le sulfure de barium, en laissant un résidu d'azote dont le volume est égal à celui qu'occupait le gaz avant sa décomposition.

4° *Deutoxide d'azote*. — Il devient jaune-orangé au contact de l'oxigène; il est absorbé par les sels de protoxide de fer, et leur donne une couleur brune; il est décomposé comme le protoxide d'azote, par les corps avides d'oxigène, et laisse un résidu d'azote égal à la moitié de son propre volume.

QUATRIÈME DIVISION.

Gaz non absorbables par la potasse et inflammables.

1° *Hydrogène*. — Inodore lorsqu'il est pur, mais ordinairement mêlé à des substances étrangères qui lui communiquent une odeur alliécée; presque insoluble dans l'eau, produisant en brûlant une flamme peu éclairante; s'unit avec la moitié de son volume d'oxigène, sous l'influence de la mousse de platine.

2° *Hydrogène phosphoré*. — Odeur fortement alliécée. La flamme est très vive et très éclairante et produit en brûlant des fumées épaisses

d'acide phosphorique; il brûle aussi par le contact du chlore; forme un précipité brun avec les sels de cuivre et d'argent, et se trouve absorbé en quantité considérable.

3° *Hydrogène arsénié*. — Odeur nauséabonde, flamme alliacée, d'un jaune livide accompagnée d'un dépôt arsenical d'un brun marron. L'air humide et l'eau de chlore en séparent l'arsenic.

4° *Oxide de carbone*. — Il brûle avec une flamme bleue, en se transformant en acide carbonique qui précipite l'eau de chaux.

5° *Hydrogène proto-carboné*. — Gaz des marais. Il brûle avec une flamme bleuâtre beaucoup moins éclairante que celle de l'hydrogène bicarboné; il est presque insoluble dans l'acide sulfurique concentré. Il exige, pour se transformer en acide carbonique et en eau, 2 fois son volume d'oxygène et donne son propre volume d'acide carbonique.

6° *Hydrogène bi-carboné*. — Il brûle avec une flamme blanche très éclairante; forme avec le chlore un liquide huileux (liqueur des Hollandais); il est très soluble dans l'acide sulfurique monohydraté; il exige, pour brûler, trois fois son volume d'oxygène, et donne deux fois son volume d'acide carbonique.

7° *Bi-carbure d'hydrogène*. — Insoluble dans l'eau, très soluble dans l'acide sulfurique, soluble dans l'alcool et les huiles grasses; sa flamme est très éclairante: il exige, pour brûler, six volumes d'oxygène, et produit quatre volumes d'acide carbonique.

8° *Méthylène*. — Ce gaz est à peine connu. Il absorbe, pour brûler, une fois et demie son volume d'oxygène, et produit son propre volume d'acide carbonique.

GAZ QUI SE DÉCOMPOSENT MUTUELLEMENT.

Il existe un grand nombre de gaz qui se décomposent mutuellement, et ne peuvent pas par conséquent exister simultanément dans les mélanges gazeux. Certains gaz réagissent les uns sur les autres en l'absence de la lumière et de l'humidité; mais dans un grand nombre de cas l'intervention de la lumière et de l'eau est nécessaire pour amener une décomposition.

Les gaz qui contiennent un ou plusieurs éléments combustibles, c'est-à-dire du carbone, de l'hydrogène, du phosphore, du soufre, etc., ne peuvent exister en présence de l'oxygène à une température élevée, ou sous l'influence d'une étincelle électrique. Leur analyse est fondée sur cette décomposition même. L'acide carbonique seul fait exception, parce qu'il représente le dernier terme de l'oxidation du carbone. Ce que nous allons dire se rapportera aux gaz considérés à la température ordinaire:

1° L'oxygène sec ou humide ne peut exister avec le bi-oxide d'azote;

2° L'oxygène humide décompose les hydrogènes phosphoré et arsénié, ainsi que les acides sulfhydrique, tellurhydrique et sélénhydrique, les

acides bromhydrique, iodhydrique, et même à la longue l'acide chlorhydrique; l'acide sulfureux est changé par l'oxigène humide en acide sulfurique;

3° Le chlore sec ne peut exister, à la lumière même diffuse, avec l'hydrogène. Il décompose dans l'obscurité le gaz oléfiant, et sous l'influence de la lumière, le gaz des marais, le bicarbure d'hydrogène, le méthylène, les hydrogènes phosphoré et arsénié. Il détruit instantanément les acides sulfureux, bromhydrique, iodhydrique, sulfhydrique, sélényhydrique, tellurhydrique, le bi-oxide d'azote, l'ammoniaque et le cyanogène; il s'unit à l'oxide de carbone;

4° Les acides hypochloreux, chloreux et hypochlorique produisent en général les mêmes décompositions que le chlore;

5° L'acide sulfureux ne peut exister avec l'hydrogène phosphoré ou l'hydrogène arsénié, avec les acides sulfhydrique, sélényhydrique et tellurhydrique;

6° Le cyanogène ne peut exister avec l'ammoniaque et avec les acides sulfhydrique, tellurhydrique et sélényhydrique.

7° L'hydrogène phosphoré s'unit directement aux acides iodhydrique et bromhydrique;

8° L'acide chlorhydrique détruit les acides hypochloreux, chloreux et hypochlorique;

9° Les gaz acides ne peuvent exister avec le gaz ammoniac.

EXEMPLES D'ANALYSES DE QUELQUES MÉLANGES GAZEUX.

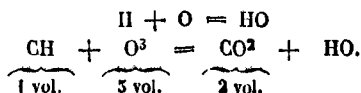
Mélange d'oxigène, d'hydrogène, d'azote, d'acide carbonique et de gaz oléfiant.

1° On absorbe l'oxigène en introduisant dans le mélange un bâton de phosphore, ou bien une lame de cuivre humectée d'acide sulfurique; la diminution de volume fait connaître la quantité d'oxigène qui se trouvait dans le mélange.

2° L'acide carbonique est absorbé au moyen d'un fragment de potasse légèrement humecté, que l'on attache à un fil métallique et que l'on peut retirer à volonté.

3° Il ne reste plus à doser que l'hydrogène, le gaz oléfiant et l'azote. On mesure un certain volume de ce mélange, on le mêle à un volume connu d'oxigène; on l'introduit dans un eudiomètre, et l'on y fait passer une étincelle électrique.

L'hydrogène passe à l'état d'eau, et l'hydrogène bicarboné forme, en brûlant, de l'eau et de l'acide carbonique; ces combustions sont représentées par les formules suivantes :



On détermine au moyen de la potasse la quantité d'acide carbonique qui s'est formé; on voit d'après la formule précédente que deux volumes d'acide carbonique correspondent à un volume d'hydrogène bicarboné. Ces données permettent de calculer facilement la quantité d'hydrogène et d'hydrogène carboné qui se trouve dans le mélange gazeux.

Supposons en effet qu'après avoir introduit 200 volumes d'oxygène dans le mélange gazeux formé d'hydrogène, d'hydrogène carboné et d'azote, occupant 90 volumes, on y fasse passer une étincelle électrique, et que l'on observe une absorption de 90 volumes; le résidu, qui est de 200, éprouve sous l'influence de la potasse une diminution de volume de 52 volumes.

Ces 52 vol. d'acide carbonique correspondent à 26 vol. de gaz oléfiant. L'hydrogène contenu dans un volume de gaz oléfiant exige un volume d'oxygène pour former de l'eau; par conséquent les 26 vol. de gaz oléfiant ont dû prendre en outre 26 vol. d'oxygène pour produire de l'eau.

Si l'on retranche 26 du nombre 90 qui représente l'absorption, le reste 64 indique la quantité de gaz qui a disparu par la combinaison de l'oxygène avec l'hydrogène contenu dans le mélange gazeux; des deux tiers de cette absorption 42,66 représentent le volume de l'hydrogène.

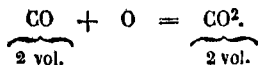
Ainsi les 90 vol. de mélange contenaient 26 vol. de gaz oléfiant, et 42,66 d'hydrogène libre, la différence, c'est-à-dire 21,34, indique le volume de l'azote; le volume de l'azote pourrait du reste être apprécié directement en absorbant, au moyen du phosphore, l'excès d'oxygène qui se trouve dans l'eudiomètre après la combustion.

Analyse d'un mélange d'acide carbonique, d'oxyde de carbone, d'azote et d'oxygène.

1° On détermine la quantité d'acide carbonique contenu dans ce mélange au moyen de la potasse.

2° On absorbe l'oxygène, soit avec un bâton de phosphore, soit avec une lame de cuivre mouillée d'acide sulfurique faible, ou par une dissolution ammoniacale de protochlorure de cuivre.

3° Le résidu, formé d'azote et d'oxyde de carbone, est mêlé à un excès d'oxygène et soumis à l'étincelle électrique; l'oxyde de carbone donne en brûlant un volume d'acide carbonique égal à son propre volume.



En appréciant donc au moyen de la potasse la quantité d'acide carbonique qui s'est produite par la combustion, on peut déterminer le volume d'oxyde de carbone.

1° Quant à l'azote, on apprécie son volume soit par différence, soit directement en absorbant l'excès d'oxygène contenu dans le résidu après la détonation, comme dans l'exemple précédent.

Analyse d'un mélange d'acide sulfureux et d'acide carbonique.

Pour séparer l'acide sulfureux de l'acide carbonique, qui sont deux gaz également absorbables par la potasse, on peut avoir recours aux méthodes suivantes :

1° On introduit dans le mélange gazeux, comme l'a proposé M. Gay-Lussac, du peroxide de manganèse qui absorbe l'acide sulfureux seulement en formant un mélange de sulfate et d'hyposulfate de manganèse : $3\text{SO}_2 + 2\text{MnO}_2 = \text{MnO}\cdot\text{SO}_3 + \text{MnO}\cdot\text{S}_2\text{O}_5$.

Cette séparation se fait ordinairement en introduisant dans le gaz une baguette de verre que l'on enduit d'abord d'empois, et que l'on roule ensuite dans du peroxide de manganèse réduit en poudre.

2° Un mélange d'acide plombique (oxide puce) et de borax peut aussi servir à séparer l'acide carbonique de l'acide sulfureux ; le borax et l'acide plombique portent uniquement leur action sur l'acide sulfureux, qui est absorbé, et transformé en sulfate de plomb.

3° M. Persoz a démontré que l'on pouvait séparer encore l'acide sulfureux de l'acide carbonique, en introduisant dans le mélange de l'empois saupoudré d'iodate de potasse ou d'iodate de soude ; l'acide sulfureux est seul absorbé.

Analyse d'un mélange d'oxide de carbone, d'acide carbonique, d'acide sulfureux, d'azote, d'oxigène et d'hydrogène bicarboné.

1° On absorbe d'abord l'acide sulfureux au moyen du borax et de l'acide plombique.

2° Le volume de l'acide carbonique est déterminé au moyen de la potasse.

3° L'oxigène est absorbé par le phosphore, ou par le protochlorure de cuivre ammoniacal.

4° On détermine la proportion d'oxide de carbone en absorbant ce gaz au rouge sombre par le potassium.

5° Pour apprécier le volume d'hydrogène bicarboné, on mêle le résidu gazeux avec un excès d'oxigène ; on excite dans le mélange une étincelle électrique, et l'on apprécie, au moyen de la potasse, la quantité d'acide carbonique qui s'est formé ; un volume d'acide carbonique représente, comme on l'a déjà dit, un égal volume de gaz oléfiant.

Quant à l'azote, on détermine son volume, comme dans les exemples précédents, en mesurant le résidu, après avoir absorbé l'excès d'oxigène par le phosphore ou par le protochlorure de cuivre ammoniacal.

On pourrait, dans cette analyse, séparer le gaz oléfiant de l'oxide de carbone et de l'azote, en employant l'acide sulfurique concentré qui dissout le gaz oléfiant sans exercer d'action sur l'oxide de carbone et l'azote ; la proportion d'oxide de carbone serait ensuite indiquée facilement

par la combustion dans l'eudiomètre; on sait en effet qu'un volume d'acide carbonique correspond à un volume d'oxide de carbone.

Analyse d'un mélange d'oxide de carbone et d'hydrogène protocarboné.

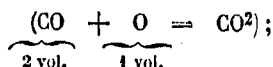
L'oxide de carbone CO et le gaz des marais CH² donnent en brûlant un volume d'acide carbonique égal à leur propre volume; mais tandis que le premier n'exige pour sa combustion que la moitié de son volume d'oxigène, le second en exige le double. Ces données peuvent servir à déterminer les proportions de ces deux gaz.

Soit x le volume inconnu de l'oxide de carbone; y le volume également inconnu du gaz des marais, et a leur volume connu.

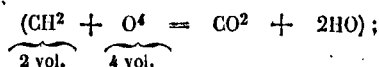
Nous aurons $x + y = a$.

Soit b le volume d'oxigène employé à la décomposition :

x prend pour brûler la moitié de son volume d'oxigène :



y en prend le double :



Donc :

$$\frac{x}{2} + 2y = b;$$

D'où l'on tire :

$$x = \frac{4a - 2b}{3} \text{ et } y = \frac{2b - a}{3}$$

On voit qu'en connaissant le volume du mélange, et le volume d'oxigène employé à la combustion des deux gaz, on pourra trouver facilement les volumes x et y d'oxide de carbone et d'hydrogène protocarboné.

ESSAIS AU CHALUMEAU.

Depuis les recherches de Gahn et de M. Berzélius, le chalumeau est devenu un des instruments les plus précieux de la chimie analytique. Plusieurs savants distingués, et particulièrement M. Plattner, professeur à l'école des Mines de Freyberg, ont encore apporté des perfectionnements nombreux dans les méthodes d'analyse au chalumeau; les observations que nous allons présenter sur les essais au chalumeau sont empruntées aux excellents traités de MM. Berzélius et Plattner.

En traitant de la flamme (t. I^{er} p. 75), nous avons donné une descrip-

tion assez complète du chalumeau que l'on emploie généralement dans les essais; nous ayons dit que le dard se composait essentiellement d'une partie *oxidante* et d'une partie *désoxidante* : pour reconnaître facilement les parties oxidante et désoxidante de la flamme, on recommande, en général, l'exercice suivant :

On pratique à l'extrémité d'un long morceau de charbon un petit creux, dans lequel on met une parcelle d'étain de la grosseur d'un grain de blé, et l'on projette sur le métal le dard de la flamme d'une bougie, ou de celle d'une lampe alimentée par de l'huile.

Si l'on expose l'étain vers l'extrémité pointue et obscure de la flamme, c'est-à-dire dans la *flamme d'oxidation*, le métal s'oxide et se recouvre d'un dépôt infusible d'un blanc terne d'acide stannique : si l'on porte ce dépôt blanc dans la partie intérieure la plus brillante du cône lumineux, c'est-à-dire dans la *flamme de réduction*, l'acide stannique se désoxide en reprenant sa couleur brillante et métallique : on peut reproduire ainsi plusieurs fois l'oxidation de l'étain et la réduction de l'acide stannique.

La réduction de l'acide stannique est plus difficile que l'oxidation du métal ; toutefois, après quelques essais, on ne peut manquer de reproduire toujours avec certitude ces phénomènes d'oxidation et de réduction.

Les instruments nécessaires pour faire les essais au chalumeau sont :

1° Une pince terminée par deux petites lamelles de platine et destinée à saisir les petits *éclats* ou *écailles* de minéraux dont on veut essayer la fusibilité ;

2° Un fil de platine du diamètre d'une aiguille fine, et de la longueur de 8 à 10 centimètres. On recourbe en *crochet* l'une de ses extrémités pour y faire adhérer, en la mouillant avec un peu d'eau ou de salive, un petit grain ou un peu de poussière de borax, de sel de phosphore ou de tout autre réactif. On y ajoute ensuite une quantité extrêmement petite de la matière à essayer préalablement pulvérisée. Le borax fond sous l'action du dard, et donne une *perle* incolore ou colorée, transparente ou opaque, selon la nature de la substance soumise à l'action du réactif, et la nature de la flamme à laquelle elle a été exposée.

3° Un mortier d'agate ;

4° Un petit marteau d'acier avec son enclume, pour briser les minéraux et essayer si les culots métalliques sont cassants ou malléables ;

5° Un barreau aimanté ;

6° Une loupe ;

7° Les morceaux de charbon qui servent aux essais doivent être sans écorce, à grain fin et sans fissures. Les meilleurs sont ceux de bois de pin, de saule, d'aubier ou de buis ;

8° Des tubes de verre ouverts aux deux bouts, longs de 6 à 8 centimètres et de 2 à 3 millimètres de diamètre ;

9° Des tubes de verre cylindriques fermés par un bout, de 2 à 3 millimètres de diamètre ;

10° Des matras en verre. — Sous ce nom, on désigne des tubes de 3 à 4 millimètres, fermés par un bout, mais légèrement renflés vers ce bout.

On se sert de ces petits matras pour essayer les corps qui décrépitent ; pour en séparer l'eau et quelques autres substances non combustibles. L'air en pénétrant dans ces sortes de tubes et y circulant à la faveur du renflement, hâte le dégagement des matières volatiles ; mais lorsqu'on veut éviter une oxidation, on doit se servir de très petits tubes non renflés ;

11° On se sert aussi quelquefois de platine en feuilles, de cuillères de platine de formes diverses, de petits supports en argile réfractaire et terminés en pointes, de petites coupelles très minces de phosphate de chaux,

RÈGLES GÉNÉRALES DANS LES ANALYSES QUALITATIVES AU CHALUMEAU.

On essaie les substances au chalumeau avec réactifs ou sans réactifs.

Les essais sans réactifs se font :

1° Dans un tube en verre fermé par un bout, ou dans un petit ballon, afin de reconnaître si la substance décrépité ou si elle contient des substances volatiles ;

2° Dans un tube ouvert aux deux bouts, pour reconnaître les substances qui peuvent être oxidées par leur calcination au contact de l'air, et qui peuvent être volatilisées ;

3° Sur le charbon, pour apprécier les changements que la substance éprouve dans la flamme d'oxidation et celle de réduction ;

4° Si la substance est facilement fusible, on la chauffe au bout d'un fil de platine ou dans les pincettes en platine pour reconnaître le degré de fusibilité de la substance, et la couleur de la flamme.

Les réactifs employés dans les essais au chalumeau, sont peu nombreux ; ils se bornent pour ainsi dire au borax, au sel de phosphore, au carbonate de soude et à la solution d'azotate de cobalt ; ces essais se font, soit au bout d'un fil de platine, soit sur du charbon.

On prend ordinairement un petit éclat de la substance ou un morceau de la grandeur d'un grain de millet ; ce n'est guère que pour les essais dans un petit ballon, ou pour le traitement par le carbonate de soude dans la flamme de réduction, qu'il faut en employer une plus grande quantité.

Pour les oxides métalliques qu'on traite toujours avec le borax ou le sel de phosphore, un morceau de la grosseur d'un grain de millet

est trop fort. Du reste il est facile avec un peu d'habitude, ou après quelques tâtonnements, de prendre la quantité convenable de substance à essayer.

Dans presque tous les cas, une trop grande quantité de substance tend à rendre les résultats incertains.

1° Essais sans réactifs dans un tube fermé par un bout, ou dans un petit ballon de verre.

Quand la substance paraît contenir des corps comme l'arsenic, le soufre, le sélénium, le tellure dont le grillage est facile, on l'introduit dans un petit tube fermé par un bout.

On commence par chauffer faiblement la substance à la lampe à alcool, pour reconnaître si elle ne contiendrait pas de corps volatils à une température peu élevée, comme des sels ammoniacaux ou de mercure; on chauffe alors graduellement jusqu'au rouge, et on observe: 1° si la substance change de couleur; 2° si ce changement de couleur est durable, ou si la substance reprend sa couleur primitive par le refroidissement, comme par exemple l'oxide de zinc; 3° si elle produit un éclat de lumière, comme la gadolinite vitreuse; 4° si elle devient phosphorescente, comme le spath fluor; 5° si elle décrépète, si elle fond ou s'il s'en sépare une substance volatile, comme de l'eau, du soufre, de l'arsenic ou du sélénium. Il faut déterminer aussi s'il se produit un dégagement d'oxigène comme dans la calcination des bromates, des iodates, des chlorates ou de quelques oxides.

On doit examiner avec soin, au moyen des papiers colorés, l'eau qui s'est condensée sur les parois du tube, et constater l'odeur des produits gazeux qui se sont formés.

Certains sulfates, par exemple, donnent sous l'influence de la chaleur de l'eau chargée d'acide sulfurique, et quelquefois d'acide sulfureux; tels sont les sulfates de fer et d'alumine.

Quand on chauffe des fluorures hydratés, on observe le plus souvent un dégagement d'acide fluorhydrique reconnaissable à son action sur le verre qui se trouve dépoli. Quelques arséniate donnent un sublimé d'acide arsénieux. Quand l'eau est alcaline, c'est que la substance contient des sels ammoniacaux ou des matières organiques azotées: il faut déterminer aussi si les substances sont attirées par l'aimant après la calcination; le fer spathique par exemple perd son acide carbonique par la calcination, et donne de l'oxide ferroso-ferrique qui est magnétique.

2° Essais sans réactifs dans un tube ouvert aux deux bouts.

Lorsqu'une substance contient des métaux ou des corps volatils, on la chauffe dans un tube ouvert par les deux bouts; quand la chaleur de la

flamme ordinaire n'est pas suffisante ; on l'active avec le chalumeau ; si la substance décrépète , on commence par la pulvériser. Certains corps qui ne peuvent être volatilisés dans un tube fermé par un bout , se volatilisent quand on les chauffe dans un tube ouvert ; quelques uns , comme le soufre , se volatilisent complètement ; d'autres , comme l'arsenic , l'antimoine , le tellure , forment des composés volatils qui se condensent ensuite dans la partie froide du tube.

Dans ces essais , il faut avoir le soin de ne pas employer une trop grande quantité de la substance , et de ne pas la chauffer trop brusquement , sinon une partie pourrait être volatilisée sans être oxidée ; c'est ce qui arrivé pour le sulfure d'arsenic.

5° Essais sur le charbon.

Si la substance ne décrépète pas , on en prend un petit fragment ; dans le cas contraire , on la pulvérise et l'on met la poudre à l'extrémité d'un morceau de charbon dans lequel on a pratiqué un trou qui ne doit présenter que très peu de profondeur. On fait d'abord agir sur la substance une flamme d'oxidation faible , en ayant soin de tenir le charbon dans une position telle que les vapeurs qui pourraient s'élever soient entraînées par le courant de la flamme , et déposées ensuite sur le charbon. La flamme doit former avec le charbon un angle d'environ 20°. On constate la présence des corps volatils , tels que le soufre , l'arsenic et le sélénium , par l'odeur qui se répand lorsqu'on a cessé de souffler. On doit observer : 1° si la substance détonne ou fuse comme les azotates , les chlorates , etc. ; 2° si elle forme un dépôt ; 3° si ce dépôt est plus ou moins rapproché de la substance ; 4° si la substance prend des teintes différentes à chaud et à froid ; 5° si elle se volatilise dans la flamme d'oxidation ou celle de réduction ; 6° si elle colore la flamme intérieure.

On examine , après la calcination , si la substance bleuit le papier de tournesol rouge ; c'est ce qui a lieu pour les azotates , les carbonates , les sulfates et les chlorures alcalins.

4° Essais des substances relativement à leur fusibilité.

Si la substance est métallique , ou si elle contient du soufre et qu'elle paraisse attaquer le platine , on en soumet une petite quantité à la flamme de réduction sur le charbon. La plupart des métaux peuvent être fondus ainsi ou volatilisés.

Certains oxides métalliques , tels que ceux de molybdène , de tungstène , de nickel , de cobalt et de fer sont réduits , mais non fondus. Presque tous les arséniures et les sulfures sont fusibles.

Peu d'oxides métalliques peuvent être fondus dans une flamme d'oxidation ; les oxides de cuivre et d'antimoine se volatilisent après avoir

été fondus ; ceux de bismuth et de plomb sont réduits par le charbon après avoir aussi subi la fusion.

Quand la substance qu'on examine paraît être un oxyde terreux ou un silicate, et qu'elle n'attaque pas le platine à chaud, on en prend un éclat, présentant une pointe très aiguë ; on saisit cet éclat avec des pincettes de platine, et on en soumet la pointe à l'action de la partie la plus chaude de la flamme d'oxidation. Si la substance décrépité, on en broie finement une petite quantité dans le mortier d'agate ; on y ajoute quelques gouttes d'eau, et on en fait une pâte fluide qu'on étend en couche mince sur le charbon. On la sèche alors et on la chauffe jusqu'à ce qu'elle ne soit plus adhérente au charbon. La poudre se réunit en une petite feuille que l'on saisit avec précaution dans les pincettes en platine, et que l'on expose à la partie la plus chaude de la flamme d'oxidation. Lorsque la substance est infusible, les extrémités les plus fines ne changent pas d'aspect ; si elle est très peu fusible, les pointes s'arrondissent ; si elle est très fusible, elle se réunit en globule. Certaines substances peu fusibles, ou infusibles dans la flamme d'oxidation, peuvent être plus ou moins fusibles dans celle de réduction. D'autres sont infusibles et prennent par une forte chaleur l'aspect de chou-fleur ; tels sont les silicates de chaux, et quelques aluminates ; quelques substances fondent et se boursoufflent ensuite. Ces diverses propriétés constituent autant de caractères importants.

5^e Essai des substances d'après la coloration qu'elles communiquent à la flamme extérieure.

Certaines substances possèdent la propriété de colorer plus ou moins la flamme extérieure.

Avant de faire cet essai, il faut s'assurer que le mortier dans lequel on divise la substance est parfaitement propre ; s'il contenait une trace de borax, de carbonate de soude ou de tout autre sel de soude, provenant d'une pulvérisation précédente, on obtiendrait une coloration qui serait due à la présence de la soude, et qui masquerait complètement les colorations produites par les autres corps.

Les essais relatifs à la coloration se font ordinairement avec un fil de platine lorsque la substance est fusible ; il faut avoir le soin d'opérer avec un fil de platine bien propre ; le contact des doigts sur le fil métallique suffirait pour communiquer à la flamme une couleur jaune-rougeâtre qui serait due à la présence du chlorure de sodium contenu dans la sueur.

Pour éviter cette cause d'erreur, on doit chauffer préalablement le fil de platine avec de l'acide chlorhydrique, ou le faire rougir avec du bisulfate de potasse.

On assujettit la petite quantité de substance à l'extrémité du fil de platine, en chauffant le fil jusqu'au rouge, et en le mettant ensuite en con-

tact avec la substance ; si cette substance n'adhérait pas au fil, il faudrait mouiller celui-ci avec un peu d'eau distillée.

Les métaux, les sulfures, les oxides métalliques facilement réductibles sont traités avec du charbon.

Le maximum de coloration s'obtient en général au moment où le corps commence à fondre.

Certains corps colorent les contours de la flamme en bleu très pâle, ou n'en modifient pas sensiblement la couleur. D'autres laissent dégager, dès la première impression de la chaleur, de l'eau ou de l'acide carbonique, élargissent et colorent la flamme extérieure en jaune-rougeâtre. Ce phénomène n'est que momentané quand il n'est produit que par l'eau ou l'acide carbonique, et se trouve remplacé par une couleur provenant des vapeurs des substances qui se volatilisent après l'eau et l'acide carbonique. Il arrive souvent que la véritable coloration se montre immédiatement ; en général, si la matière est infusible ou difficilement fusible, la coloration augmente d'intensité par l'action prolongée de la chaleur.

Quelques corps comme les acides phosphorique et borique, ne donnent pas de coloration quand ils sont combinés aux bases. On ne doit alors les exposer à la flamme qu'après les avoir mouillés avec de l'acide sulfurique qui puisse mettre les acides en liberté.

Les essais sur la coloration de la flamme doivent être faits dans une chambre peu éclairée, ou dans une chambre où la lumière n'arrive pas directement sur la flamme.

Les colorations que l'on peut obtenir au chalumeau sont : 1° le jaune ; 2° le violet ; 3° le rouge carmin ; 4° le vert avec différentes nuances ; 5° le bleu avec différentes nuances. Nous examinerons successivement les corps qui peuvent produire toutes ces teintes.

Coloration jaune. — La soude et les sels de soude colorent la flamme extérieure en jaune rougeâtre et l'agrandissent ; ce caractère est moins tranché lorsque les sels de soude sont mêlés à d'autres corps. La couleur augmente par une chaleur prolongée.

Coloration violette. — La potasse et la plupart des sels de potasse colorent la flamme extérieure en violet. De très petites quantités de soude ou de lithine peuvent masquer cette réaction.

Coloration rouge. — Les sels de lithine et principalement le chlorure de lithium donnent une coloration rouge-carmin qui passe au violet par la présence des sels de potasse, et qui disparaît complètement sous l'influence des sels de soude.

La plupart des sels de strontiane colorent la flamme extérieure d'abord en rouge-jaunâtre et ensuite en carmin. Cette coloration est masquée par la barite.

Le chlorure de calcium colore la flamme extérieure en rouge, mais

cette coloration est moins intense que pour le chlorure de strontium ; le spath calcaire, et la plupart des pierres à chaux donnent d'abord une coloration jaunâtre qui est remplacée par une couleur rouge quand l'acide carbonique a été expulsé. La coloration des sels de chaux est beaucoup moins intense que celle qui est produite par les sels de strontiane.

Les phosphates et les borates de chaux communiquent à la flamme une couleur verte qui masque complètement la coloration due à la chaux ; la barite agit de la même manière.

Parmi les silicates, le feldspath est le seul qui donne à la flamme extérieure une couleur rougeâtre.

Coloration verte. — Les corps qui colorent la flamme en vert sont la barite, l'acide molybdique, l'oxide de cuivre, l'acide tellureux, l'acide phosphorique et l'acide borique.

Coloration verte produite par la barite. — Une très petite quantité de chlorure de barium colore la flamme extérieure en vert faible ; cette coloration devient au bout d'un certain temps d'un vert jaunâtre assez intense. Cette teinte ne se reconnaît facilement que lorsqu'on opère sur une petite quantité de substance. Presque tous les sels de barite, même le sulfate, colorent la flamme extérieure en vert, mais avec moins d'intensité que le chlorure.

La couleur que donne la barite, loin d'être masquée par la chaux, fait disparaître au contraire la couleur rouge que produit cette dernière base.

Coloration verte produite par l'acide molybdique. — Cet acide ainsi que l'oxide de molybdène colorent la flamme extérieure en vert comme la barite ; on peut observer cette réaction avec une petite lame de sulfure de molybdène naturel.

Coloration verte produite par l'oxide de cuivre. — Cet oxide libre, ou en combinaison avec les acides, communique à la flamme extérieure une couleur d'un vert intense.

Lorsque le cuivre contient du plomb, la partie centrale de la flamme extérieure est bleue, tandis que la partie extérieure conserve la couleur verte due au cuivre.

Les silicates et la plupart des minéraux qui contiennent du cuivre donnent à la pointe du dard bleu une belle couleur verte.

Coloration verte produite par l'acide tellureux. — L'acide tellureux se volatilise après sa fusion en colorant la flamme extérieure en vert, qui paraît bleuâtre, lorsque le tellure contient du sélénium.

Coloration verte produite par l'acide phosphorique. — L'acide phosphorique, les phosphates et tous les minéraux qui contiennent de l'acide phosphorique, chauffés seuls, ou avec de l'acide sulfurique, colorent la flamme extérieure en bleu-verdâtre. Cette réaction est si sensible, que l'on peut, avec les précautions nécessaires, reconnaître les plus petites quantités d'acide phosphorique dans un minerai. Quand la substance con-

tient de l'eau, il faut commencer par la déshydrater avant de la traiter par l'acide sulfurique. La soude ne s'oppose point à la coloration.

Au moment où l'acide phosphorique est mis en liberté, il colore la flamme extérieure en bleu-vert qui passe rapidement au jaune-rougeâtre; on doit donc observer la flamme d'oxidation dès que la substance est mise dans la flamme bleue. Les substances qui contiennent en même temps du plomb et de l'acide phosphorique donnent une flamme bleue bordée de vert.

Coloration verte produite par l'acide borique. — Cet acide colore la flamme en vert très intense, légèrement teinté de jaune; les observations qui ont été présentées pour l'acide phosphorique et ses combinaisons s'appliquent à l'acide borique et aux borates.

Coloration bleue. — Les corps qui colorent la flamme en bleu sont l'arsenic, l'antimoine, le plomb, le sélénium, le chlorure et le bromure de cuivre.

Coloration bleue produite par l'arsenic. — L'arsenic colore la flamme extérieure en bleu-clair. Cette réaction peut être obtenue en opérant avec les pincettes de platine, ou bien avec un charbon. L'arsenic masque les colorations qui sont produites par certaines bases.

Coloration bleue produite par l'antimoine. — L'antimoine métallique, chauffé dans la flamme intérieure sur le charbon, colore la flamme extérieure en bleu à peine visible; mais si on porte de l'oxide d'antimoine dans la flamme bleue, on voit cette flamme se colorer en bleu verdâtre.

Coloration bleue produite par le plomb. — Le plomb chauffé sur le charbon, dans la flamme de réduction, colore la flamme extérieure en bleu d'azur, en donnant un dépôt d'oxide de plomb qui, soumis à la flamme de réduction, se volatilise en colorant la flamme extérieure en bleu d'azur. Les sels de plomb jouissent également de cette propriété, à moins toutefois que la coloration de l'acide ne masque celle du plomb.

Coloration bleue produite par le sélénium. — Le sélénium se volatilise en colorant la flamme extérieure en bleu-azur très intense.

Coloration bleue produite par le chlorure de cuivre. — Le chlorure de cuivre colore la flamme extérieure, d'abord en bleu d'azur intense, et ensuite en vert, parce qu'il se forme en dernier lieu de l'oxide de cuivre.

Traité comme le chlorure de cuivre dans la flamme extérieure, le bromure de cuivre se colore d'abord en bleu-verdâtre et ensuite en vert.

ESSAIS DES SUBSTANCES AVEC L'AIDE DE RÉACTIFS.

Lorsqu'une substance n'a pu être reconnue par la seule action de la chaleur, on la soumet à de nouveaux essais qui nécessitent l'emploi des réactifs.

Certains corps, tels que les sulfures, les arséniures métalliques, doivent être complètement convertis en oxide, à l'aide d'un grillage sur le charbon, avant d'être soumis aux réactifs.

Grillage de la substance sur le charbon.

Pour opérer sur le charbon le grillage d'une substance qui contient du soufre ou de l'arsenic, on introduit environ 50 milligrammes de la substance à essayer, préalablement réduite en poudre fine, dans une cavité très peu profonde, que l'on a pratiquée sur un charbon; on convertit à l'aide de la pression cette poudre en une couche mince sur laquelle on fait ensuite arriver la partie extrême de la flamme d'oxidation, de manière à n'atteindre qu'une température d'un rouge faible. Le soufre se dégage en grande partie à l'état d'acide sulfureux; et l'arsenic se volatilise à l'état d'acide arsénieux. Il se forme aussi de l'acide sulfurique et de l'acide arsénique qui restent combinés aux oxides. Quand la poudre ne dégage plus de substance odorante par le grillage, on fait agir à une chaleur peu élevée la flamme de réduction qui désoxide en grande partie les sulfates et arsénates formés; l'arsenic est alors volatilisé plus ou moins complètement, suivant la nature du métal auquel il était combiné. Quand on ne remarque plus d'odeur arsenicale, on soumet de nouveau la substance à l'action de la flamme d'oxidation qui donne encore lieu à un dégagement d'acide arsénieux. On retourne ensuite la substance qui ne doit avoir été qu'agglomérée et non fondue, et on la grille de nouveau.

Dans le grillage, le soufre se dégage plus facilement que l'arsenic; cependant certains sulfures, tels que ceux de plomb et de cuivre, sont convertis presque complètement en sulfates. Souvent aussi l'arsenic reste combiné aux métaux à l'état d'arsénates; c'est ce qui arrive surtout dans le grillage des minerais de nickel et le cobalt. Comme une grande partie de l'arsenic se dégage dès la première action de la chaleur à l'état d'acide arsénieux, pour se mettre à l'abri de ces vapeurs, on commence par griller la substance dans un tube ouvert aux deux bouts: l'acide arsénieux se dépose alors dans l'intérieur du tube.

Si la substance contenait de l'antimoine, une partie de ce métal se volatiliserait et se déposerait sur le charbon, à l'état d'oxide d'antimoine.

Essai des substances à l'aide du borax.

Le traitement par le borax se fait de la manière suivante: on chauffe le crochet de platine, et on le plonge ensuite dans de la poudre de borax. On fond ce sel, et pendant qu'il est rouge, on porte de nouveau le crochet dans le borax, jusqu'à ce qu'il en soit rempli. Le fil doit être parfaitement propre, et la perle de borax incolore à chaud et à froid.

En mouillant la perle de Borax qui se trouve au bout d'un fil de platine, et en la mettant ensuite en contact avec la substance à essayer,

celle-ci y adhérera. On peut aussi mettre la perle, quand elle est fondue, en contact avec la substance.

On chauffe généralement avec le borax un petit morceau de la substance à essayer plutôt que de la poudre, parce qu'il serait difficile de distinguer les parties qui ne se dissolvent pas, si l'on opérât sur la substance réduite en poudre. On observe alors si la substance entre facilement en dissolution dans le borax, si elle se dissout avec ou sans effervescence; si la perle est transparente tant à froid qu'à chaud; si la perle devient, opaque et laiteuse par l'action de la flamme de réduction, en la chauffant vivement ou par intervalles, et si elle se colore sous l'influence des différentes parties de la flamme.

Pour observer les phénomènes de coloration, il ne faut opérer que sur de petites quantités de substances.

En aplatissant la perle avec des pincettes pendant qu'elle est encore molle, on pourra quelquefois mieux apprécier sa couleur.

Après avoir noté tous les phénomènes que présente la perle pendant le traitement à la flamme d'oxidation, on la soumet à l'action de la flamme de réduction. Si cette perle paraît ne contenir que des oxides irréductibles, ou très difficilement réductibles, comme les oxides de cérium; de manganèse, d'uranium, de chrome, des acides titanique, tungstique, etc., elle pourra être soumise à l'influence de la flamme de réduction sur le fil de platine même; mais si elle contient des oxides facilement réductibles, tels que les oxides de zinc, de nickel, de cadmium, de plomb, de bismuth, de cuivre, d'argent, d'antimoine, dont les métaux peuvent s'allier au platine, il faudra opérer le traitement à la flamme de réduction sur le charbon.

Lorsque le traitement se fait au bout du fil de platine, on observe, après avoir soufflé pendant environ deux minutes d'une manière continue, les changements de couleurs ou de transparence que la perle peut avoir éprouvés, soit pendant qu'elle est encore chaude, soit par le refroidissement.

Si la perle est traitée sur le charbon, on commence par souffler pendant quelques minutes, on l'aplatit ensuite avec le gros bout des pincettes pendant qu'elle est encore molle, pour qu'elle se refroidisse plus vite et que les métaux réduits n'aient pas le temps de s'oxidier. Quand la perle contient des métaux réductibles et volatils, on obtient sur le charbon un dépôt de ces métaux oxidés. Les métaux qui donnent des dépôts sont l'antimoine, le zinc, le cadmium, le bismuth et le plomb.

Quand la substance traitée au bout du fil de platine par la flamme de réduction n'a pas éprouvé de changement de couleur, on la soumet au même traitement sur le charbon. On ajoute alors presque toujours à la perle un petit morceau d'étain qui agit comme désoxidant, et ne donne

pas de verre coloré ; le changement de couleur de la perle ne peut alors être observé qu'après le refroidissement.

Essai des substances à l'aide du sel de phosphore (phosphate double de soude d'ammoniaque.)

Les essais à l'aide du sel de phosphore se font de la même manière qu'avec le borax ; seulement, pour former la perle de sel de phosphore au bout du fil de platine, on n'opère que sur une petite quantité de ce sel ; si l'on soumettait à l'influence de la chaleur une quantité un peu forte de sel de phosphore, il se produirait un dégagement abondant d'eau et d'ammoniaque qui empêcherait le résidu de se fixer à l'extrémité du fil.

Dans certains essais, le sel de phosphore doit être préféré au borax, parce que les colorations qu'il produit sont souvent plus nettes. Ce sel présente en outre l'avantage de déterminer l'élimination de quelques acides ; ceux qui sont volatils se dégagent, tandis que ceux qui sont fixés se partagent les bases avec l'acide phosphorique. C'est ainsi que l'acide silicique est dégagé de ses combinaisons et nage dans la perle fondue, quand on le chauffe avec le sel de phosphore. Du reste toutes les observations que nous avons faites en parlant du traitement par le borax, sont applicables aux essais par le sel de phosphore.

Essai d'une substance à l'aide du carbonate de soude.

L'emploi du carbonate de soude comme réactif au chalumeau a pour but de rechercher : 1° si la substance que l'on examine se fond lorsqu'on la traite par le carbonate de soude ; 2° si les oxides que la substance contient sont réductibles ou irréductibles par le carbonate alcalin ; nous examinerons successivement l'action des différents corps sur le carbonate de soude.

Substances fusibles avec le carbonate de soude.

Les corps qui forment des combinaisons fusibles avec le carbonate de soude sont peu nombreux ; on cite principalement les acides silicique, titanique, tungstique et molybdique.

Les acides silicique et titanique produisent une effervescence avec le carbonate de soude, et forment des perles transparentes à chaud ; la perle qui est produite par le silicate de soude reste transparente après le refroidissement, si le carbonate de soude n'est pas en excès ; tandis que la perle faite avec le titanate de soude devient opaque et cristalline par le refroidissement. L'acide tungstique et l'acide molybdique se combinent aussi avec effervescence à la soude ; mais ces combinaisons sont absorbées par le charbon. Il en est de même de la barite, de la strontiane et de leurs sels.

Si la substance à essayer est pulvérisée, on en mêle une petite quantité avec du carbonate de soude en poudre, à l'aide de la pointe d'un

couteau que l'on a eu soin d'humecter. Si la substance est solide, et qu'elle ne décrépité pas, on la recouvre d'une couche de carbonate de soude humide et pâteux.

La substance ainsi préparée est mise sur un charbon légèrement creusé; on la dessèche et on la soumet ensuite à une forte flamme d'oxydation : si elle n'a pas été pulvérisée, le carbonate de soude est absorbé d'abord par le charbon, mais ne tarde pas à réagir ensuite sur la substance si celle-ci est attaquable. Lorsqu'on n'emploie pas une quantité suffisante de carbonate de soude, la substance n'est pas complètement attaquée, et se trouve entourée d'un verre limpide; si le carbonate de soude est en excès, la perle paraît laiteuse par le refroidissement : on doit donc ajouter le carbonate de soude peu à peu, afin d'observer facilement les différentes réactions qui peuvent se produire. En général les silicates, dont les bases sont infusibles dans le carbonate de soude, donnent un verre opaque par le refroidissement.

Quand un silicate est décomposable par le carbonate de soude, et que les produits de la décomposition ne se combinent pas au sel alcalin, on voit la substance se gonfler peu à peu et donner une masse qui ne forme pas de perle.

Si la substance n'est ni décomposable, ni soluble dans le carbonate de soude, elle ne change pas d'aspect, et le carbonate de soude est absorbé complètement par le charbon.

Lorsqu'une substance ne contient pas d'oxydes colorants, mais qu'elle renferme du soufre ou de l'acide sulfurique, elle donne, lorsqu'on la chauffe sur le charbon avec le carbonate de soude et dans la flamme de réduction, une perle jaune ou d'un brun-jaunâtre; le verre est absorbé par le charbon, et une lame d'argent polie et recouverte d'eau se tache en brun plus ou moins foncé par le contact du charbon que l'on humecte légèrement. Si la substance s'est dissoute dans le carbonate de soude, on fait rougir la perle qu'elle a produite à la flamme d'oxydation sur la lame de platine, pour reconnaître si cette perle se colore; ainsi une trace de manganèse la teint en bleu verdâtre; un mélange de silice et de cobalt donne une perle colorée en bleu.

On reconnaît dans un sel la présence de la barite, de la strontiane ou de la chaux, en le faisant fondre avec du carbonate de soude. La barite et la strontiane donnent des verres transparents, tandis que la chaux, lorsqu'elle se trouve en quantité un peu notable, ne se dissout pas dans le carbonate de soude et produit un verre laiteux.

De la réduction des oxydes métalliques par le carbonate de soude.

Quand des minéraux contiennent de très petites quantités d'oxydes métalliques, on reconnaît facilement leur présence en les chauffant avec le carbonate de soude.

Un certain nombre d'oxides métalliques chauffés seuls sur le charbon à la flamme de réduction, se réduisent facilement; mais cette décomposition est rendue difficile et quelquefois même impossible, quand les oxides se trouvent mélangés ou combinés à d'autres oxides. Alors l'addition du carbonate de soude facilite la réduction. Plusieurs oxides ne peuvent même être réduits que sous l'influence du carbonate de soude. M. Plattner pense que cette propriété réductrice est due au sodium et à l'oxide de carbone formés par la réduction du carbonate de soude absorbé par le charbon.

Quand la réduction est difficile, on doit opérer, d'après Gahn, de la manière suivante :

La substance finement pulvérisée est mêlée, à l'aide de la pointe d'un couteau, à un peu d'eau et de carbonate de soude. La pâte est mise sur du charbon et chauffée à la flamme de réduction. Le carbonate de soude est rapidement absorbé; on recommence cette opération jusqu'à ce que le mélange ne soit plus absorbé. Les premières portions du carbonate de soude servent à réunir la substance qui est étalée sur le charbon, et les dernières sont destinées à achever la réduction.

On humecte ensuite avec quelques gouttes d'eau la partie du charbon sur laquelle l'essai a été opéré, et on enlève à l'aide d'un couteau toute la partie imprégnée de carbonate de soude,

Après avoir pulvérisé finement dans un mortier en agate le charbon qu'on a enlevé, on y ajoute un peu d'eau. On sépare ensuite par la décantation le charbon, des parties métalliques qui sont plus lourdes.

S'il ne reste pas dans le mortier de corps métallique, c'est qu'il ne s'est opéré aucune réduction; dans le cas contraire, on trouve un résidu métallique qui se présente en paillettes brillantes, si le métal réduit est fusible et malléable. On obtiendra, au contraire, une poudre métallique si le métal est difficilement fusible ou cassant.

On peut reconnaître par cette méthode un demi-centième d'étain et une quantité plus faible encore de cuivre. Si la substance contient plusieurs oxides métalliques, on obtient un alliage formé par les métaux réduits; cependant un mélange de minerai de fer et de cuivre donne les métaux simplement mêlés, que l'on peut séparer l'un de l'autre par des moyens mécaniques.

Les métaux qui peuvent être réduits à l'aide du carbonate de soude sont les métaux nobles et de plus le molybdène, le tungstène, l'antimoine, le cuivre, le bismuth, l'étain, le plomb, le zinc, le cadmium, le nickel, le cobalt et le fer.

Parmi ces métaux, l'antimoine, le bismuth, le plomb, le zinc et le cadmium sont volatilisés plus ou moins complètement, et se déposent ensuite à l'état d'oxide sur le charbon.

L'arsenic et le mercure sont également réduits; mais ils se volatilisent

immédiatement sans donner de dépôts propres à les faire reconnaître, à moins que l'on n'opère dans un tube fermé par un bout. Les arséniates de nickel ou de cobalt donnent un culot métallique qui est fusible.

Essais par la solution de cobalt.

Cet essai ne s'applique qu'aux substances incolores ou qui ne présentent qu'une teinte légère.

Lorsque la substance peut absorber la dissolution de cobalt, on en fixe un petit éclat à l'extrémité du fil de platine, que l'on chauffe à la flamme d'oxydation, sans produire toutefois la fusion.

Quand la matière que l'on essaie est assez compacte pour ne pas absorber de dissolution de cobalt, on la pulvérise dans le mortier d'agate, on l'humecte légèrement avec de l'eau, et on la chauffe ensuite sur le charbon ou sur les pincettes de platine après l'avoir imbibée de dissolution de cobalt.

Les substances qui présentent les réactions les plus tranchées avec la dissolution de cobalt sont l'alumine ou ses sels qui se colorent en bleu ; la magnésie qui prend une coloration rose.

Les oxydes métalliques peuvent masquer par leur présence la coloration de l'alumine et de la magnésie.

La dissolution de cobalt ne doit être ni trop étendue ni trop concentrée ; dans le premier cas les colorations seraient à peine visibles ; dans le second, elles deviendraient trop foncées et paraîtraient noires.

CARACTÈRES QUI PERMETTENT DE RECONNAÎTRE AU MOYEN DU CHALUMEAU LA NATURE DE L'ACIDE CONTENU DANS UN SEL.

Nous devons dire d'une manière générale que pour reconnaître la nature de l'acide contenu dans un sel, la voie humide donne ordinairement des indications plus précises que le chalumeau ; aussi nous contenterons-nous de présenter les caractères d'un petit nombre de sels.

Chlorures.

On dissout de l'oxyde de cuivre dans du sel de phosphore, et l'on obtient une perle d'une couleur verte ; on y introduit la substance à examiner et on la chauffe ; si elle contient un chlorure, la perle s'entoure d'une belle flamme bleue tirant sur le pourpre ; cette coloration est due à la volatilisation du chlorure de cuivre.

Presque tous les chlorures se volatilisent lorsqu'on les chauffe au chalumeau, en donnant quelquefois à la flamme des teintes caractéristiques.

Le chlorure de potassium colore la flamme de réduction en bleu violacé.

Le chlorure de sodium colore la flamme de réduction en jaune rougeâtre.

Le chlorure de lithium colore la flamme de réduction en rouge carmin.

Le chlorure de plomb colore la flamme de réduction en bleu.

Le chlorure de cuivre colore la flamme de réduction en bleu d'azur intense.

Les autres chlorures disparaissent sans donner de coloration.

Fluorures.

On mêle le corps à reconnaître avec du sel de phosphore préalablement fondu, on introduit le mélange dans un petit tube de verre coudé, et ouvert à ses deux extrémités, et l'on chauffe le mélange de telle sorte qu'une partie de l'air qui alimente la flamme pénètre dans l'intérieur du tube : il se forme alors de l'acide fluorhydrique qui agit sur le verre, le corrode et produit du fluorure de silicium, qui dépose de la silice sur un papier humide que l'on introduit dans le haut du tube. En plaçant à cet endroit une languette de papier de Fernambouc, on voit ce papier devenir jaune.

Sulfures.

On les chauffe sur le charbon ou dans un tube de verre ouvert à ses deux extrémités, il se dégage une odeur piquante et caractéristique d'acide sulfureux.

Si l'odeur d'acide sulfureux n'est pas appréciable, on met à l'extrémité du tube une bande de papier de Fernambouc légèrement humide; une trace d'acide sulfureux suffit pour le décolorer.

Un sulfure fondu avec de la silice et de la soude donne par le refroidissement une perle d'un rouge jaune; mais ce caractère ne peut servir que lorsque le sulfure ne contient pas de matières qui puissent colorer le verre.

Arséniures.

Chauffés au chalumeau, ils répandent une odeur d'ail caractéristique. Grillés dans un tube ouvert, ils donnent un sublimé d'acide arsénieux, qui, examiné au microscope, est formé d'octaèdres réguliers.

Azotates.

Les caractères qui servent à reconnaître les azotates au chalumeau, sont ceux qui ont été indiqués en traitant des généralités sur les azotates; ces sels fusent sur les charbons; en les chauffant dans un tube avec de la tournure de cuivre et du bisulfate de potasse, ils dégagent des vapeurs rutilantes, etc.

Sulfates.

Chauffés avec du carbonate de soude et du charbon dans la flamme désoxidante, ils se transforment en sulfures qui, humectés légèrement, noircissent une lame d'argent et dégagent, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfhydrique, reconnaissable à son odeur.

Phosphates.

On fond la substance sur le charbon, avec de l'acide borique; on y plonge rapidement un fil de fer doux et très fin, et l'on chauffe la perle pendant longtemps à la flamme désoxidante; l'acide phosphorique se trouve déplacé par l'acide borique; il est réduit par le charbon et donne du phosphore qui, s'unissant au fer, le rend dur et cassant; on laisse alors refroidir la perle, on la frappe légèrement pour en retirer le petit fil de fer qui est devenu très dur, et se brise facilement sous l'enclume.

Borates.

On pulvérise la substance à examiner, et on la mêle avec du bisulfate de potassé et du fluorure de calcium; on chauffe fortement sur le charbon; il se forme du fluorure de bore qui colore la flamme en vert jaunâtre; cette coloration est assez faible, et ne s'observe facilement que lorsqu'on fait l'expérience dans un lieu peu éclairé.

Silicates.

Les silicates fondus avec du sel de phosphore donnent souvent un squelette blanc et opaque de silice, qui nage dans la perle transparente; quelquefois la perle est transparente lorsqu'elle est fondue, et ne devient opaque que par le refroidissement.

Les silicates chauffés avec cinq ou six fois leur poids de carbonate de soude, donnent un résidu qui, repris par l'eau et traité par l'acide chlorhydrique, laisse un dépôt de silice lorsqu'on a évaporé le résidu à sec et qu'on le reprend par l'eau.

**CARACTÈRES QUI PERMETTENT DE RECONNAITRE LES MÉTAUX
AU MOYEN DU CHALUMEAU.**

Potassium.

Les sels de potasse sont facilement fusibles, à l'exception des phosphates; ils colorent la flamme extérieure en violet. Lorsque ces sels sont mêlés à une proportion considérable de soude ou de lithine,

la flamme prend une couleur jaune ou rouge, la potasse devient alors difficile à reconnaître. Si la potasse n'est mêlée qu'à quelques centièmes de son poids de soude ou de lithine, la partie de la flamme extérieure la plus rapprochée de la substance est encore assez violette pour indiquer la présence de la potasse.

On peut reconnaître la potasse, même lorsqu'elle est mêlée à beaucoup de soude et de lithine, en colorant en brun très clair une perle de borax à l'aide de l'oxide de nickel, et en fondant cette perle avec une assez grande quantité de la substance à essayer. Le globule, après le refroidissement, paraît d'un *bleu très clair*.

Le chlorure de potassium, l'azotate et le carbonate de potasse fondent facilement sur le fil de platine, et colorent la flamme en violet pâle.

Sodium.

La soude caustique, le chlorure de sodium, l'azotate, le carbonate et la plupart des autres sels à base de soude, chauffés à l'extrémité d'un fil de platine, colorent le dard de la flamme en jaune légèrement rougeâtre, et semblent en augmenter le volume.

La présence d'une grande quantité de potasse n'empêche pas la couleur jaune de se produire; seulement la partie de la flamme la plus rapprochée de la substance est d'un violet tirant sur le jaune, tandis que la partie extrême de la flamme est toujours jaune rougeâtre.

La soude mêlée à une petite quantité de lithine donne une coloration jaune plus rougeâtre que la soude pure.

Lithium.

Les sels de lithine colorent la flamme en rouge. Lorsque la lithine est unie à de l'acide phosphorique, et que le sel ne contient pas de soude, la couleur rouge due à la lithine se montre encore d'une manière bien nette et très différente de la couleur vert-bleuâtre due à l'acide phosphorique.

La soude tend à masquer les caractères de la lithine: cependant on a reconnu que, lorsqu'au lieu de fondre à une température élevée le mélange de ces deux corps, on le chauffe légèrement, la flamme se colore encore en rouge, même lorsque la proportion de la lithine est très faible.

La lithine diffère encore de la potasse et de la soude en ce qu'elle attaque rapidement le platine et laisse autour du point sur lequel elle a été chauffée une trace d'un jaune sombre. Les sels de lithine mêlés à la soude qui élimine la lithine produisent le même effet.

Barium.

Les sels de barite, à l'exception des silicates, colorent la flamme extérieure en vert jaunâtre.

Le sulfate de barite pur est très difficilement fusible; lorsqu'il est mêlé à du sulfate de strontiane, il devient beaucoup plus facile à fondre. La perle qu'il donne avec le carbonate de soude, sur le fil de platine, est transparente, même en présence du sulfate de strontiane; le sulfate de chaux rend le globule opaque.

Le mélange de ces trois sulfates exposé sur un charbon à l'action prolongée de la flamme de réduction, produit des sulfures de barium et de strontium qui sont absorbés par le charbon et de la chaux qui reste à la surface. L'oxide de fer que le sulfate de barite contient presque toujours, adhère également au charbon et ne le pénètre pas.

La barite donne un verre limpide avec le borax et le sel de phosphore; avec l'azotate de cobalt, elle produit une perle qui présente pendant qu'elle est chaude, une couleur jaune de rouille ou rouge qui disparaît par le refroidissement.

Strontium.

La strontiane et ses sels colorent la flamme en pourpre. Un mélange de charbon et de sulfate de strontiane chauffé au feu de réduction, donne du sulfure qu'on décompose ensuite par l'acide chlorhydrique dans une petite capsule de porcelaine: on évapore la liqueur à siccité, on traite le résidu par l'alcool, qu'on absorbe ensuite par une boulette de coton à laquelle on met le feu: la flamme de l'alcool se colore alors en rouge intense, surtout à la partie extérieure.

La présence de la strontiane empêche de reconnaître la coloration produite par la barite: quand ces deux bases se trouvent mélangées, on doit recourir alors aux caractères ordinaires des sels de barite et de strontiane.

Calcium.

Les sels de chaux et principalement le carbonate répandent un vi éclat quand on les chauffe fortement à l'extrémité de la pointe bleue du dard. Ils colorent la flamme en rouge, mais avec beaucoup moins d'intensité que les sels de strontiane.

Le sulfate de chaux est très difficile à fondre; il produit, avec un excès de carbonate de soude, une perle trouble, et se distingue par cette propriété des sels de strontiane et de barite. Le sulfate de chaux, fondu sur le charbon à la flamme de réduction, n'est pas absorbé comme les sulfates de barite et de strontiane.

La chaux isolée n'éprouve ni fusion, ni altération lorsqu'on la chauffe au chalumeau: le carbonate de chaux donne, avec le sel de phosphore un verre limpide qui conserve sa transparence après le refroidissement.

La chaux, traitée par l'azotate de cobalt, produit une masse noire, ou d'un gris sombre qui est infusible.

Pour reconnaître avec certitude la présence de la chaux, on a recours en général à la voie humide.

Magnésium.

La magnésie n'éprouve aucune altération lorsqu'on la chauffe au chalumeau. Son carbonate se change facilement en magnésie caustique qui bleuit le papier rouge de tournesol, et verdit le sirop de violettes.

La magnésie forme avec le sel de phosphore un verre limpide qui devient blanc de lait en se refroidissant, lorsqu'il a été saturé de magnésie.

Les sels de magnésie mouillés avec une dissolution d'azotate de cobalt, et chauffés dans la flamme d'oxidation, donnent un verre d'un rose très clair; cette couleur ne se manifeste nettement qu'après le refroidissement.

On est souvent obligé de recourir à la voie humide pour distinguer dans un mélange la présence de la magnésie.

Aluminium.

L'alumine est infusible : elle fond difficilement avec le borax, et donne à la longue un verre clair qui est incolore, si l'alumine n'est pas mêlée à des oxides colorants : elle produit avec le sel de phosphore un verre transparent.

Tous les sels d'alumine mêlés à une dissolution étendue de cobalt, et chauffés dans la flamme oxidante, se colorent en bleu : si on ajoute trop de sel de cobalt, la coloration devient d'un bleu tellement foncé, qu'elle paraît noire. Toutefois ce caractère, qui est précieux pour reconnaître l'alumine pure, cesse de se manifester sous l'influence d'un grand nombre de corps. La coloration bleue sert surtout à reconnaître l'alumine dans les silicates infusibles.

Glucinium.

La glucine fond très facilement avec le borax, et donne un verre qui devient d'un blanc de lait en se refroidissant; elle est infusible dans le sel de phosphore. Chauffée avec l'azotate de cobalt, dans la flamme d'oxidation, elle se colore en bleu grisâtre clair, ou en noir.

Yttrium.

L'yttria ne change pas d'aspect quand on la chauffe à la flamme du chalumeau. Elle se dissout en grande quantité dans le borax, et donne, comme la glucine, un verre laiteux en se refroidissant. Elle n'est pas colorée par la solution de cobalt.

Terbium.

L'oxide de terbium, à l'état de pureté, se comporte au chalumeau comme l'yttria.

Erbium.

L'oxide d'erbium qui est jaune prend une couleur plus claire, et acquiert une certaine transparence dans la flamme de réduction. Il se dissout lentement dans le borax, et dans le sel de phosphore, en donnant un verre transparent, qui devient d'un blanc de lait par le refroidissement. Il ne fond pas dans le carbonate de soude, et n'est pas coloré par l'azotate de cobalt.

Zirconium (1).

La zircone est infusible, comme la chaux et la magnésie; elle rend la flamme très éclatante.

Elle fond facilement, lorsqu'on la chauffe avec le borax, en donnant un verre qui devient laiteux par le refroidissement, quand il a été saturé de zircone. La zircone fond plus difficilement dans le sel de phosphore, et donne un verre qui devient trouble. Elle ne fond pas avec le carbonate de soude, et se colore en violet sale par la dissolution de cobalt.

Thorium.

La thorine est infusible; elle se dissout en petite quantité dans le borax et dans le sel de phosphore; elle ne se dissout pas dans le carbonate de soude, et n'est pas colorée par la dissolution de cobalt.

Cérium et lanthane.

Le protoxide de cérium est transformé facilement par la flamme du chalumeau en sesqui-oxide, qui ne s'altère pas dans la flamme de réduction.

L'oxide de cérium fond avec le borax dans la flamme d'oxidation, et donne un verre rouge ou jaune foncé; mais par le refroidissement, la couleur perd de son intensité, et devient jaune pur. A un certain point de saturation, le verre peut devenir opaque: dans la flamme de réduction, sa couleur diminue beaucoup; et un verre qui ne serait devenu que jaune dans la flamme d'oxidation, deviendrait incolore dans la flamme de réduction. L'oxide de cérium se comporte avec le sel de phosphore dans la flamme d'oxidation comme avec le borax; seulement la couleur disparaît complètement par le refroidissement. Dans la flamme de réduction, le verre est incolore à froid comme à chaud, ce qui distingue l'oxide de cérium de l'oxide de fer; et de plus, le verre reste transparent, même lorsqu'il est saturé. Chauffé avec le carbonate de soude, l'oxide de cérium ne se dissout pas; le fondant est absorbé par le charbon, et le protoxide de cérium resté, avec un aspect blanc ou gris. Traité par la solution de cobalt, il ne change pas de couleur.

(1) Selon M. Svenberg, la zircone est toujours accompagnée d'une autre terre qu'il a appelée *norine*.

L'oxide de lanthane n'éprouve pas de modification lorsqu'on le chauffe dans les deux flammes. Il forme, avec le borax et le sel de phosphore, un verre qui devient opaque par le refroidissement. Il n'est pas dissous par le carbonate de soude, et ne produit aucune coloration avec l'azotate de cobalt.

Didyme.

L'oxide de didyme ne change pas dans la flamme oxidante, tandis qu'il passe du brun au gris dans la flamme de réduction : il forme, avec le borax et le sel de phosphore, un verre transparent de couleur améthyste. Il ne se dissout pas dans le carbonate de soude, et n'est pas coloré par la dissolution de cobalt.

Manganèse.

Les oxides de manganèse ne sont pas fusibles, et deviennent bruns après avoir été calcinés. Fondus avec le borax dans la flamme oxidante, ils donnent un verre de couleur améthyste à chaud, et rouge un peu violacé à froid. Un excès d'oxide produit un verre noir qui ne paraît transparent qu'en couches très minces. Ce verre devient incolore dans la flamme d'oxidation, surtout sur le charbon et en présence de l'étain.

Le verre produit avec les oxides de manganèse et le sel de phosphore est violet : avec le carbonate de soude, la perle acquiert une couleur d'un bleu vert que la flamme de réduction ne fait pas disparaître.

Quand la proportion d'oxide de manganèse est trop faible pour colorer le verre, il suffit d'ajouter au mélange une petite quantité d'azotate de potassé. En général, on essaie les oxides de manganèse avec la soude sur une lame de platine. La couleur verte du mélange (caméléon minéral) devient le principal indice de la présence du manganèse. Un dix-millième de cet oxide suffit pour colorer la soude en vert.

Quelques oxides métalliques peuvent masquer ou modifier les caractères du manganèse.

L'oxide de fer tend à ramener au jaune la couleur verte du caméléon ; et lorsqu'on calcine le mélange dans la flamme de réduction, sur un charbon, en présence d'une petite quantité d'étain, le verre, au lieu de devenir incolore, comme avec les oxides de manganèse purs, conserve une teinte verte due à du protoxide de fer.

Les oxides de manganèse, mêlés à de l'oxide de cobalt et à de la silice, donnent un verre qui paraît bleu ; avec l'oxide de chrome, la perle est d'un vert plus ou moins jaune.

Lorsque les oxides de manganèse sont mêlés à des sulfures ou à des arséniures, il faut soumettre le mélange au grillage avant de l'essayer au chalumeau.

Fer.

Le sesqui-oxide de fer ne change pas lorsqu'on le chauffe à la flamme extérieure, mais noircit et devient magnétique dans la flamme intérieure.

Au feu d'oxydation, l'oxyde de fer donne avec le borax un verre dont la couleur rouge-sombre devient jaunâtre et quelquefois même disparaît entièrement par le refroidissement. Dans la flamme de réduction, la perle devient d'un vert-bouteille ou vert-bleuâtre.

Quand l'oxyde de fer est mêlé aux oxydes de plomb, d'étain, de bismuth, d'antimoine, de zinc, etc., on le dissout dans le borax à la flamme de réduction, et l'on obtient un verre formé de borate de protoxyde de fer et de soude mêlé à des grains métalliques qu'on en sépare lorsque la perle est encore molle. La masse vitreuse chauffée de nouveau au feu de réduction, donne une perle d'un vert-bouteille ou d'un vert bleuâtre. La présence de l'étain facilite la transformation du sesqui-oxyde de fer en protoxyde.

Si le fer est mêlé à du cobalt, on reconnaît la présence de ce dernier métal à la couleur bleue du verre après le refroidissement. La perle chauffée dans la flamme oxydante est verte, et présente des nuances diverses, soit à chaud, soit après le refroidissement, parce que la couleur jaune du sesqui-oxyde de fer produit du vert avec la couleur bleue de l'oxyde de cobalt.

Lorsque le fer est uni à des sulfures ou à des arséniures, il faut griller le mélange avant de le traiter par le borax au feu d'oxydation. La couleur jaune du sesqui-oxyde de fer peut être alors facilement reconnue. Toutefois, si le fer était mêlé à du cuivre, la couleur bleue produite par l'oxyde de cuivre formerait du vert avec la couleur jaune du peroxyde de fer. Quand ce cas se présente, on chauffe la perle sur du charbon à la flamme de réduction, jusqu'à ce que tout le cuivre se soit séparé à l'état métallique; la perle devient d'un vert-bouteille, et acquiert plus de transparence par sa fusion avec l'étain.

Si le fer est mélangé à du manganèse, la couleur que cet oxyde donne à la perle doit disparaître sur le charbon dans la flamme de réduction.

Quand l'oxyde de fer est mêlé à l'oxyde de chrome, on reconnaît ce dernier oxyde en chauffant le mélange avec du salpêtre et de la potasse dans la flamme oxydante. La masse traitée par l'eau donne une dissolution jaune de chromate de potasse, et laisse l'oxyde de fer à l'état de poudre insoluble.

Un mélange d'oxydes de fer et d'uranium se reconnaît en fondant l'essai avec du bisulfate de potasse; on dissout la masse dans l'eau, et on y ajoute du carbonate de potasse en excès; l'oxyde de fer est précipité, tandis que l'oxyde d'uranium reste dans la dissolution.

L'oxyde de fer, mêlé au tungstène et au titane, donne un verre jauné; quand on le fond dans la flamme oxydante, avec le sel de phosphore, parce que le tungstène et le titane forment eux-mêmes des verres d'un jaune clair dans la flamme oxydante; mais dans la flamme réductrice, le

sel de phosphore forme avec ces métaux une perle d'un rouge de sang plus ou moins foncé.

Chrome.

L'oxide de chrome donne avec le borax, dans la flamme d'oxidation, un verre jaune à chaud et vert-bleuâtre à froid. Lorsque la proportion d'oxide de chrome est considérable, la perle est d'un rouge foncé à chaud, jaune pendant le refroidissement, et d'un beau vert très légèrement bleuâtre à froid. La perle devient verte dans la flamme de réduction, et conserve cette couleur après le refroidissement. L'addition de l'étain ne produit aucun changement.

Dans la flamme d'oxidation, l'oxide de chrome donne avec le sel de phosphore un verre rougeâtre à chaud, d'un vert sale pendant le refroidissement, et d'un beau vert à froid. Les couleurs sont plus intenses dans la flamme de réduction.

L'oxide de chrome se dissout dans le carbonate de soude et produit, dans la flamme oxidante, un verre brun foncé à chaud, jaune et transparent après le refroidissement. Ce verre devient opaque dans la flamme réductive, et paraît vert à froid.

Les mineraux dans lesquels la présence du chrome ne peut être directement constatée par les phénomènes de coloration sont fondus dans la flamme oxidante avec un mélange de poids égaux de carbonate de soude et de nitre. En peu de temps, tout le chrome passe à l'état de chromate de potasse.

On traite la masse par l'eau bouillante; si la liqueur contient du manganate de potasse, elle passe rapidement du vert au violet: on fait bouillir cette dissolution avec de l'acide acétique, sans la séparer de la partie insoluble; l'acide permanganique se décompose, et la liqueur devient jaunâtre; on la décante, et on y ajoute de l'acétate de plomb qui produit un précipité jaune de chromate de plomb, facile à reconnaître.

Si la substance soumise à l'examen contenait du soufre ou du phosphore, le précipité de chromate serait mêlé de sulfate et de phosphate de plomb; un essai avec le sel de phosphore indiquerait alors facilement la présence du chrome.

Zinc et cadmium.

Pour reconnaître au moyen du chalumeau la présence du zinc, on se fonde: 1° sur la volatilité de ce métal; 2° sur la fixité de son oxide; 3° sur la couleur jaune que prend l'oxide de zinc lorsqu'il est chaud, et sur la propriété que possède l'oxide de zinc d'être coloré en vert par la solution de cobalt.

Lorsque la substance à examiner contient beaucoup de zinc, on la soumet directement au chalumeau; mais si la proportion de ce métal est faible, il faut traiter la matière par un fondant composé de 2 parties de

carbonate de soude et d'une partie et demie de borax. Dans les deux cas, on chauffe la substance sur un charbon dans la flamme réductrice; le zinc se volatilise, et forme au contact de l'air un oxide qui se dépose sur le charbon; on constate que cet oxide est jaune à chaud, et incolore à froid.

Si le plomb est mêlé au zinc, on remarque que l'oxide de zinc se dépose près du corps à essayer, tandis que la plus grande partie de l'oxide de plomb semble s'en éloigner.

Pour caractériser nettement le zinc, il est mieux de mouiller légèrement la poudre à essayer avec une dissolution de cobalt et de la chauffer fortement à la flamme d'oxidation; l'oxide de plomb se volatilise complètement, et l'oxide de zinc se colore en vert après le refroidissement.

L'oxide de zinc est infusible dans le borax.

Lorsque le zinc est mêlé à du cadmium, ce dernier métal produit d'abord un oxide d'un rouge brun sur lequel l'oxide de zinc vient se déposer.

L'oxide de cadmium, chauffé à la flamme de réduction, disparaît en quelques instants en laissant sur le charbon une trace rouge ou jaune orangée. On reconnaît ainsi un ou deux centièmes de cadmium dans le zinc.

Le cadmium étant beaucoup plus volatil que le zinc, le plomb, l'antimoine et le bismuth, si on chauffe modérément le cadmium contenant un ou plusieurs de ces métaux, on remarque au bout de peu de temps à côté de l'essai un dépôt rouge brun d'oxide de cadmium.

Le borax dissout une très grande quantité d'oxide de cadmium, et produit un verre transparent dont la couleur jaunâtre disparaît en grande partie par le refroidissement.

Cobalt.

L'oxide de cobalt fond aisément dans le borax, et forme avec ce réactif un verre transparent d'une belle couleur bleue. Il suffit d'une très faible quantité d'oxide de cobalt pour colorer les fondants en bleu: si la proportion était trop grande, le verre paraîtrait noir.

Le fer mêlé au cobalt tend à donner une perle colorée en vert; pour reconnaître alors avec certitude la présence du cobalt, on chauffe l'essai avec du fondant que l'on renouvelle plusieurs fois; le fer, étant plus oxidable que le cobalt, s'oxide le premier, et entre en dissolution dans le fondant, tandis que le cobalt s'oxide en dernier lieu, et finit par donner une perle d'un bleu pur.

S'il se trouvait dans l'essai une certaine quantité de nickel et de cuivre, ces deux métaux s'oxideraient après le cobalt et altéreraient la teinte bleue de la perle; il suffit de chauffer la perle avec du charbon, à la flamme de réduction, pour faire passer le nickel et le cuivre à l'état métallique; la perle reprend alors sa teinte d'un bleu pur.

Nickel.

L'oxide de nickel fond facilement avec le borax, et donne un verre orangé ou rougeâtre qui devient jaune ou presque incolore par le refroidissement. Une proportion considérable d'oxide de nickel donne pendant la fusion un verre opaque et brun, qui devient rouge sombre, et transparent par le refroidissement.

A la flamme de réduction, le verre devient grisâtre par l'interposition de parcelles métalliques de nickel.

La soude ne dissout pas l'oxide de nickel; en présence d'une grande quantité de soude, cet oxide est réduit facilement et donne une poudre métallique blanche, brillante, qui est attirée par l'aimant.

Étain.

Le protoxide d'étain anhydre ou hydraté brûle comme de l'amadou en se changeant en acide métastannique. Il fond, mais très difficilement avec le borax, et produit un verre transparent. Les sels d'étain donnent sur le charbon, avec le carbonate de soude, et plus facilement avec le cyanure de potassium, un culot blanc d'étain métallique, très fusible et malléable. Ce culot, séparé de la scorie qui l'enveloppe, et chauffé sur un charbon dans la flamme oxidante, se recouvre d'une croûte blanche non volatile.

Lorsque l'étain est mêlé avec du fer, on traite le mélange à la flamme de réduction sur le charbon, avec un mélange de borax et de soude; la scorie retient l'oxide de fer, tandis qu'on obtient un grain d'étain réduit.

Le traitement par la soude, au feu de réduction, permet de reconnaître 1/200 d'étain dans certains minerais de tantale, de titane et d'uranium.

Titane.

L'acide titanique ne change pas d'aspect quand on le chauffe sans fondants; mais il donne avec le borax, dans la flamme oxidante, un verre qui paraît jaune à chaud, quand il est chargé d'acide titanique et qui est incolore à froid. Le verre prend, avec un excès d'acide titanique, l'aspect de l'émail: il devient jaune clair dans la flamme de réduction; s'il contient peu de titane; mais s'il en contient beaucoup, il acquiert une couleur d'un jaune foncé. Une sursaturation produirait un émail bleuâtre.

Dans la flamme d'oxidation, l'acide titanique se comporte avec le sel de phosphore comme avec le borax; mais dans la flamme de réduction, le verre obtenu avec le sel de phosphore paraît jaune à chaud, et en se refroidissant devient d'abord rouge et ensuite d'un beau violet. Un grand excès d'acide titanique rend le verre opaque, mais ne donne pas d'émail: Lorsque l'acide titanique contient du fer, la perle paraît d'un brun jaune

ou d'un brun rouge après le refroidissement ; mais une addition d'étain fait disparaître sa couleur.

L'acide titanique se dissout avec effervescence dans le carbonate de soude en donnant un verre jaune foncé que le charbon n'absorbe pas, et qui devient grisâtre ou blanc après le refroidissement.

Il existe un grand nombre d'oxides qui masquent les caractères du titane avec les fondants ; mais on pourra toujours reconnaître ce métal, fût-il en quantité très petite, par le procédé suivant :

On fond la substance réduite en poudre très fine, avec 6 ou 8 fois son poids de bi-sulfate de potasse ; la fusion doit avoir lieu en plusieurs fois dans une petite cuillère de platine ; on fait bouillir la masse fondue avec une petite quantité d'eau, et on laisse déposer les matières non dissoutes. La dissolution décantée est sursaturée par quelques gouttes d'acide azotique dans une petite capsule de porcelaine, et portée à l'ébullition avec 5 ou 6 fois son poids d'eau. L'acide titanique se précipite peu à peu en poudre blanche qu'on recueille sur un petit filtre, et qu'on lave avec quelques gouttes d'acide azotique faible : on examine ensuite les caractères de l'acide titanique par les moyens que nous avons indiqués.

Antimoine.

L'oxide d'antimoine se volatilise dans la flamme oxidante, mais il est ramené à l'état métallique dans la flamme de réduction : il se forme un dépôt d'oxide sur les parties du charbon voisines du métal réduit, et la flamme se colore en bleu verdâtre.

Le borax dissout l'oxide d'antimoine en grande quantité, et produit, dans la flamme oxidante, un verre qui paraît jaune pendant qu'il est chaud, et devient presque incolore par le refroidissement. En chauffant la perle pendant très longtemps dans la flamme oxidante, on volatilise tout l'antimoine.

La perle que l'on forme avec le borax dans la flamme d'oxidation, devient grise ou noire et perd sa transparence dans la flamme de réduction. Si on laissait trop longtemps la perle exposée à l'action de cette flamme, tout l'antimoine s'en séparerait.

L'oxide d'antimoine se dissout avec effervescence dans le sel de phosphore en formant une perle jaunâtre à chaud, qui se comporte comme la perle de borax et d'oxide d'antimoine dans la flamme de réduction.

L'oxide d'antimoine est réduit sur le charbon par le carbonate de soude, et se volatilise peu à peu en déposant un anneau d'oxide d'antimoine sur les parties voisines du point chauffé.

L'antimoine se reconnaît dans un alliage, au dépôt qu'il forme quand on le chauffe. Si l'alliage contient des métaux volatils, tels que le plomb et le bismuth, ces derniers métaux se déposent à l'état d'oxides avec

l'oxide d'antimoine ; en soumettant ce dépôt à l'action de l'acide borique , dans la flamme de réduction, à une température peu élevée , on obtient un résidu d'antimoine pur que l'on reconnaît aux caractères ordinaires , et surtout en le dissolvant, à la flamme d'oxidation, dans le sel de phosphore, et en soumettant pendant un instant la perle avec un peu d'étain à la flamme de réduction.

Lorsque l'antimoine est allié à une proportion considérable de cuivre, on obtient un verre gris foncé ou noir dont on peut chasser entièrement l'antimoine par une forte chaleur ; la coloration due au cuivre apparaît en dernier lieu.

Pour reconnaître un mélange de sulfure d'antimoine et de sulfure d'arsenic, on le chauffe dans un tube de verre fermé par un bout ; ce dernier sulfure se volatilise, et bientôt il ne reste plus qu'une masse noire de sulfure d'antimoine. On coupe la partie inférieure du tube, et on essaie le résidu qu'il contient en le chauffant dans un tube ouvert par les deux bouts. Il se produit un dégagement d'acide sulfureux et un dépôt blanc d'oxide d'antimoine.

Bismuth.

Le bismuth chauffé sur un charbon donne un oxide d'une couleur jaune orangé foncé, qui devient jaune citron par le refroidissement, et blanc bleuâtre quand il est en couches très minces.

Une petite quantité d'oxide de bismuth forme, avec le borax, une perle jaune à chaud et incolore à froid.

Si cet oxide est en excès, il donne une perle rouge-jaunâtre à chaud, qui devient jaune et opaline en se refroidissant. Traité par le borax sur le charbon dans la flamme réductrice, ce verre devient d'abord gris et opalin ; il bout ensuite jusqu'à ce que tout le bismuth se soit volatilisé, et redevient limpide. Cette réaction se détermine plus rapidement par l'addition d'un peu d'étain.

L'oxide de bismuth, mêlé au sel de phosphore, se dissout dans la flamme oxidante, en donnant un verre clair et incolore. Un excès d'oxide de bismuth produit un verre jaune à chaud, qui devient incolore, et se trouble par le refroidissement. Dans la flamme de réduction, ce verre est incolore à chaud ; mais à froid, il est d'un gris noir et opaque.

L'oxide de bismuth est presque immédiatement réduit par le carbonate de soude sur le charbon. Il n'est pas coloré par l'azotate de cobalt.

Plomb.

Le plomb se reconnaît en général à la couleur jaune de son protoxide, et à la propriété que présente cet oxide de former, par la fusion, un verre orangé, qui se réduit sur le charbon en un grain de plomb, dont on constate facilement la mollesse, la malléabilité et la grande fusibilité.

L'oxide de plomb donne avec le borax un verre transparent, qui est jaune à chaud et incolore en se refroidissant.

Ce verre ne devient pas globulaire sur le charbon, il s'y étale, pendant que le plomb se réduit en bouillonnant et en coulant vers les bords du charbon.

L'antimoine et le bismuth augmentent l'intensité de la couleur jaune de l'oxide de plomb.

Lorsque le plomb est mêlé à du zinc, ce dernier métal ne s'oppose pas à la coloration de l'oxide de plomb, et la flamme extérieure présente encore une teinte d'un bleu d'azur.

Cuivre.

L'oxide de cuivre, exposé au feu d'oxidation, se fond en un globule noir qui s'étend peu à peu sur le charbon. Au feu de réduction, l'oxide de cuivre est réduit et affecte la couleur rouge, brillante qui le caractérise; mais aussitôt que l'insufflation cesse, la surface de ce métal s'oxide de nouveau, et redevient brune : à une température très élevée, le cuivre se réunit, et donne un grain rouge métallique.

Le bi-oxide de cuivre se dissout dans le borax, et lui communique une couleur verte à chaud et bleue à froid. Si la quantité d'oxide de cuivre est grande, la perle est d'un vert si foncé à chaud, qu'elle paraît opaque; mais, par le refroidissement, elle redevient transparente et d'un bleu verdâtre. Dans la flamme de réduction, ce verre se décolore d'abord, et prend ensuite une teinte rouge en devenant opaque. Le cuivre métallique se sépare après une chaleur prolongée, et la perle est incolore.

L'oxide de cuivre se comporte avec le sel de phosphore comme avec le borax; seulement les colorations sont moins intenses qu'avec ce dernier sel.

Chauffé sur le fil de platine avec le carbonate de soude, l'oxide de cuivre forme une perle limpide et verte qui perd sa couleur, et devient opaque par le refroidissement. Ce verre est réduit sur le charbon, et laisse déposer le cuivre qu'il contient.

Lorsque l'oxide de cuivre est mêlé aux oxides d'antimoine, de bismuth et de plomb, la perle ne présente plus avec netteté le caractère distinctif du cuivre; elle devient d'un gris foncé dans la flamme de réduction.

Alors il faut soumettre le mélange, sur le charbon, à la flamme oxidante, pour en éliminer par la volatilisation la plus grande partie de l'antimoine, du bismuth et du plomb. On ajoute un peu d'acide borique au mélange qu'on chauffe dans la flamme de réduction. L'oxide de plomb reste en dissolution dans l'acide borique, tandis que le bismuth et l'antimoine sont volatilisés. Le verre présente ensuite avec le sel de phosphore les caractères de l'oxide de cuivre.

Pour reconnaître une très petite quantité de cuivre allié à l'étain, on

chauffe l'alliage dans la flamme d'oxidation avec le sel de phosphore sur un charbon. Comme l'étain s'oxide et se dissout le premier, on arrive assez facilement par des traitements successifs, à obtenir un culot métallique, contenant tout le cuivre de l'alliage, et seulement des traces d'étain. Le culot est ensuite traité par le sel de phosphore à la manière ordinaire.

Lorsque le cuivre se rencontre dans des pyrites martiales ou dans des combinaisons salines en trop petite quantité pour qu'il soit possible de le reconnaître par les procédés qui viennent d'être indiqués, on mêle la substance préalablement grillée avec 2 parties de carbonate de soude, 1 partie de borax, et quelques millièmes de plomb. Ce mélange est soumis à la flamme de réduction; le cuivre qu'il contient s'allie au plomb, et forme un culot qu'on essaie, comme on l'a indiqué précédemment, par l'acide borique et le sel de phosphore.

Quand le cuivre et le fer se rencontrent ensemble, on les réduit dans le même essai en particules distinctes, que l'on peut reconnaître à leur couleur, et séparer avec le barreau aimanté.

Les composés de cuivre colorent en vert intense la flamme extérieure. Quand ils sont mêlés à beaucoup de plomb, la flamme est bleue dans le centre, et verte sur les bords. Lorsque la coloration n'est pas apparente, il faut réduire la substance à analyser en poudre fine, la mouiller avec de l'acide chlorhydrique, et la porter dans la flamme intérieure qui se colore en bleu d'azur, en bleu verdâtre, et quelquefois en bleu rougeâtre.

Uranium.

Le sesqui-oxide d'uranium se comporte comme l'oxide de fer quand on le chauffe avec du borax; seulement la coloration est plus claire dans la flamme d'oxidation, et plus foncée dans la flamme de réduction.

Chauffé dans cette dernière flamme avec le sel de phosphore, l'oxide d'uranium forme une perle limpide, qui est jaune à chaud, et verte jaunâtre à froid. Cette perle prend, dans la flamme de réduction, une couleur verte, dont l'intensité augmente par le refroidissement.

L'oxide d'uranium calciné avec un grand excès de carbonate de soude, pénètre dans l'intérieur du charbon, sans toutefois se réduire à l'état métallique. Il n'est pas coloré par l'oxide de cobalt.

Lorsque le sesqui-oxide d'uranium est pur, on le reconnaît facilement en le chauffant avec le sel de phosphore; mais quand il contient des oxides de fer et de titane, on doit fondre la substance réduite en poudre fine avec du bisulfate de potasse, traiter par l'eau la masse fondue, et y ajouter un excès de carbonate de potasse, qui ne dissout que l'oxide d'uranium.

Si la substance contient du cuivre, on sépare ce métal en chauffant l'essai sur du charbon dans la flamme de réduction, avec du carbonate

de soude, du borax et une très petite quantité d'argent pur, jusqu'à ce que tout le cuivre soit réduit et allié à l'argent. Les scories qui contiennent, outre l'oxide d'uranium, des oxides non réductibles, sont séparées du culot métallique, et dissoutes dans l'acide azotique.

Le carbonate d'ammoniaque, versé dans cette dissolution, dissout l'oxide d'uranium, et sépare les autres oxides.

Molybdène.

L'acide molybdique fond en se colorant en brun, se volatilise ensuite et se condense près du point chauffé, sous forme d'une poudre cristalline jaunâtre qui devient blanche après le refroidissement. Si l'on volatilise de nouveau le dépôt produit, il reste une couche mince d'une poudre d'un rouge de cuivre foncé et d'un aspect métallique, consistant en oxide de molybdène. Cet oxide est absorbé à une température élevée par le charbon dans la flamme de réduction, et réquit à l'état métallique. En se volatilisant, l'acide molybdique colore la flamme en vert jaunâtre.

L'acide molybdique, dissous dans le borax au milieu de la flamme d'oxidation, donne un verre transparent et incolore s'il ne contient qu'une petite quantité d'acide molybdique, et qui paraît jaune à chaud et incolore à froid avec une quantité plus grande de cet acide. Un excès d'acide molybdique donne une perle d'un rouge foncé à chaud, qui se change par le refroidissement en un émail d'un gris bleuâtre. Ces verres deviennent bruns dans la flamme de réduction.

Sous l'influence de la flamme d'oxidation, l'acide molybdique se dissout dans le sel de phosphore en donnant un verre transparent, qui est jaune verdâtre à chaud et presque incolore à froid lorsqu'il contient un excès d'acide molybdique. La couleur de ce verre devient plus foncée sur le charbon au feu d'oxidation, et elle prend une teinte verte par le refroidissement. Dans la flamme de réduction, les perles précédentes acquièrent une couleur d'un vert sale à chaud, et d'un vert pur à froid. Cette teinte est plus foncée en présence de l'étain,

L'acide molybdique peut être reconnu facilement par le procédé suivant :

On fond avec le salpêtre la substance réduite en poudre fine ; on dissout la masse dans l'eau bouillante, on décante la liqueur claire, et après y avoir versé quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on y plonge une petite lame de cuivre bien décapée. La dissolution acquiert aussitôt une couleur d'un bleu d'azur due à la formation de l'oxide de molybdène (molybdate de protoxide de molybdène).

Tungstène.

L'acide tungstique ne change pas d'aspect quand on le chauffe à une température modérée dans la flamme d'oxidation ; mais il devient noir , sans se fondre , dans la flamme de réduction. Il donne avec le borax , au milieu de la flamme oxidante , un verre incolore et transparent qui est jaune à chaud et devient blanc à froid en prenant l'aspect d'un émail ; si la proportion d'acide tungstique est faible , le verre est incolore dans la flamme de réduction ; mais avec un excès d'acide tungstique , le verre devient jaune à chaud et brun foncé à froid. Ces couleurs sont plus foncées quand on opère sur le charbon , surtout avec l'addition de l'étain.

L'acide tungstique se dissout en grande quantité dans le sel de phosphore , et devient jaune clair dans la flamme oxidante si la saturation est complète.

Dans la flamme de réduction , le sel de phosphore dissout l'acide tungstique en se colorant en bleu. En présence du fer, le verre refroidi est d'un rouge de sang comme avec le titane ; et suivant les proportions de fer la perle devient bleue ou verte.

L'acide tungstique se dissout avec effervescence dans le carbonate de soude en donnant un verre foncé qui devient cristallin et blanc , ou jaunâtre par le refroidissement. Si la proportion de tungstène est très faible, il se forme une perle cristalline de tungstite de soude.

L'acide tungstique se réduit lorsqu'on le chauffe avec le carbonate de soude dans la flamme désoxidante.

Vanadium.

L'acide vanadique est infusible. La partie qui se trouve en contact avec le charbon est absorbée , tandis que le reste passe à l'état de sous-oxide de vanadium et prend la couleur et l'aspect du graphite.

Le borax et le sel de phosphore le dissolvent dans la flamme oxidante en se colorant en jaune plus ou moins foncé. Ce verre devient blevâtre à chaud dans la flamme de réduction , et d'un beau vert de chrome par le refroidissement.

L'acide vanadique fond dans le carbonate de soude , et se trouve ensuite absorbé par le charbon.

Lorsqu'une substance contenant du vanadium est fondue dans une cuillère de platine avec trois fois son poids de nitre , il se forme du vanadate de potasse qui reste mêlé à l'excès de nitre et à de l'azotite de potasse. Si la substance renferme du chrome et du phosphore , ces deux corps passent à l'état de chromate et de phosphate alcalin.

La masse fondue , chauffée avec un excès d'acide acétique , donne une dissolution qu'on mêle avec de l'acétate de plomb ; il se forme un précipité d'un jaune clair qui se rassemble plus facilement quand on le

chauffe, et dans lequel on pourra reconnaître avec les fondants la présence de l'acide vanadique. Si la substance soumise à l'analyse contenait du chrome, le précipité serait d'un jaune plus foncé, tandis qu'au contraire l'acide phosphorique affaiblirait la teinte du précipité. Dans ce dernier cas, on reconnaîtrait encore la présence du vanadium au moyen des fondants.

Tantale, niobium et péloplum.

L'acide tantalique se colore en jaune pâle, quand on le chauffe, et redevient blanc par le refroidissement. Il se dissout facilement dans le borax avec lequel il forme une perle incolore et transparente qui se trouble par le refroidissement, quand elle contient un excès d'acide tantalique.

Cet acide se dissout en grande quantité dans le sel de phosphore; un excès de cet acide donne un verre jaune à chaud et incolore à froid.

L'acide tantalique se dissout avec effervescence dans le carbonate de soude, et produit, avec un excès de ce sel, une perle qui est absorbée peu à peu par le charbon.

Chauffé avec l'azotate de cobalt, l'acide tantalique donne un mélange qui est d'un gris clair à chaud, mais qui devient rose en se refroidissant. La présence d'un alcali communiqué au mélange une couleur d'un noir bleuâtre.

L'acide niobique devient jaune verdâtre par la chaleur, et se comporte comme l'acide tantalique, quand on l'expose avec le borax dans la flamme d'oxidation: seulement, il faut employer une grande quantité d'acide niobique pour obtenir un verre qui se trouble par le refroidissement. Cet acide se dissout en proportion considérable dans le sel de phosphore, en donnant un verre transparent et incolore qui devient violet dans la flamme de réduction.

L'addition d'un peu de sulfate de protoxide de fer produit une coloration d'un rouge de sang; sous l'influence du sesqui-oxide de fer, la perle paraît d'un jaune foncé à chaud, et d'un jaune clair après le refroidissement.

L'acide niobique se comporte avec le carbonate de soude comme l'acide tantalique. L'azotate de cobalt le colore en gris à chaud, et en vert sale à froid.

L'acide péloplique est jaune à chaud. Il manifeste avec le borax les mêmes réactions que l'acide tantalique, dans la flamme d'oxidation. Un verre saturé à chaud prend une couleur d'un gris pâle en se refroidissant.

Sous l'influence de la flamme oxidante, l'acide péloplique se dissout en grande quantité dans le sel de phosphore, en formant une perle incolore et transparente qui devient violacée dans la flamme de réduction sur le charbon, si elle a été saturée d'acide péloplique. Le sulfate de protoxide de fer colore cette perle en rouge de sang.

L'acide pélopie se comporte avec le carbonate de soude comme l'acide tantalique, et devient d'un jaune clair quand on le chauffe avec l'oxide de cobalt dans la flamme oxidante.

En fondant avec du bi-sulfate de potasse le mélange des acides titanique, tantalique, niobique et pélopie, et traitant la masse par l'eau, les trois derniers acides restent sans se dissoudre, tandis que le premier se dissout complètement.

Mercure.

Toutes les combinaisons mercurielles sont réduites, quand on les chauffe avec le carbonate de soude ou la soude caustique. L'essai se fait dans un petit tube fermé par un bout.

Le mercure se volatilise et se dépose sur les parties froides du tube en globules qu'il est impossible de confondre avec d'autres métaux. Lorsque la quantité de mercure est très faible, on introduit dans le tube une feuille d'or suspendue à un fil de fer : si la substance contient du mercure, l'or est blanchi par la vapeur de ce métal.

Argent.

L'oxide d'argent est réduit par la chaleur. Lorsqu'on le chauffe avec le borax dans la flamme d'oxidation, sur un fil de platine, une partie de l'oxide d'argent se dissout, tandis que l'autre se réduit. Le verre devient blanc opaque par le refroidissement.

L'argent métallique donne un verre semblable au précédent avec le borax. Ce verre chauffé sur le charbon, dans la flamme réductrice, est d'abord gris, parce qu'il s'en sépare de l'argent métallique très divisé; mais ce métal se réunit bientôt en un culot, et la perle devient limpide et incolore.

L'argent et l'oxide d'argent se dissolvent dans le sel de phosphore sous l'influence de la flamme oxidante, et donnent un verre jaune opaque, qui paraît rougeâtre à la lumière artificielle. Ce verre se comporte, dans la flamme de réduction, comme le verre de borax.

L'oxide d'argent, chauffé avec le carbonate de soude, est réduit presque instantanément.

L'argent, allié à des métaux oxidables ou volatils, se sépare à l'état métallique, quand on calcine l'alliage sur du charbon ou dans des cendres d'os.

L'arsenic se sépare complètement de l'argent par le grillage; mais lorsque ce métal est allié au tellure, il est nécessaire de traiter le mélange sur le charbon, par une grande quantité de plomb, au feu d'oxidation.

Si l'argent est combiné à beaucoup d'or, on traite l'alliage par le sel de phosphore qui dissout l'argent en donnant un verre jaune.

Lorsque des métaux fixes et facilement oxidables sont unis à l'argent,

on les sépare par le borax dans la flamme oxidante. L'argent reste, tandis que les oxides étrangers se dissolvent.

Pour reconnaître l'argent dans des sulfures, il faut traiter le mélange sur le charbon, dans la flamme de réduction, par le plomb et le borax. On obtient un plomb argentifère qu'on passe ensuite à la coupelle.

Or.

L'oxide d'or est facilement réduit quand on le chauffe seul, ou avec des fondants.

Quand on expose, à une haute température, des alliages d'or avec des métaux volatils, ces derniers se déposent sur le charbon et l'or reste.

Le plomb est séparé de l'or par la coupellation.

Le cuivre se reconnaît en traitant l'alliage par le sel de phosphore, sur le charbon, dans la flamme d'oxidation : on le sépare de l'or par la coupellation avec du plomb. L'argent, s'il s'en trouve dans l'alliage, reste uni à l'or. Lorsque le grain est jaune, la proportion d'argent est très faible, et on peut constater sa présence au moyen du sel de phosphore dans la flamme d'oxidation (*V. Oxide d'argent*). Si le grain métallique est blanc, on le traite par l'acide azotique, qui dissout l'argent et laisse l'or en poudre brune ou noire. Toutefois, si le grain se colore en noir sans devenir pulvérulent, on doit le fondre avec de l'argent avant de le faire bouillir avec l'acide azotique.

Le résidu fondu seul ou avec le borax donne un grain jaune d'or.

Platine, palladium, rhodium, iridium, ruthénium.

Ces métaux sont infusibles et inoxidables. Ils ne se dissolvent pas dans les fondants. Leurs oxides sont facilement réductibles par la chaleur.

Quand on les passe à la coupelle avec du plomb pur, ils entrent d'abord en fusion, mais ils se déposent ensuite sur le bassin de la coupelle en poudre plus ou moins agglomérée, lorsque le plomb s'est entièrement oxidé ; on peut juger jusqu'à un certain point, d'après l'aspect de la coupelle, de la nature et de la proportion des métaux oxidables qui se trouvaient dans l'alliage.

Osmium.

L'oxide d'osmium OsO_2 est converti en acide osmique dans la flamme d'oxidation ; il est facilement ramené à l'état métallique dans la flamme de réduction. Lorsqu'on le chauffe, il se change rapidement en acide osmique, qui se volatilise dans la flamme oxidante en produisant une odeur piquante caractéristique.

L'osmium, chauffé dans la flamme oxidante, agrandit la flamme et augmente son éclat.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LES DENSITÉS DE VAPEURS.

La détermination de la densité de vapeur d'une substance qui est volatile sans décomposition, peut se faire avec facilité, soit au moyen du procédé de M. Gay-Lussac, soit à l'aide de la méthode imaginée par M. Dumas.

Déterminer la densité de vapeur d'une substance, c'est chercher le rapport qui existe entre le poids d'un volume donné de cette substance, et le poids d'un égal volume d'air sec placé dans les mêmes circonstances de température et de pression.

Dans la méthode de M. Gay-Lussac, au lieu de chercher le poids de la vapeur contenue dans un volume connu, on se propose de déterminer au contraire le volume qu'occuperait un poids connu de vapeur.

Dans cette méthode, qui est surtout applicable aux substances très volatiles et qu'on ne peut se procurer qu'en très petites quantités, on introduit le corps dont on veut déterminer la densité de vapeur dans une petite ampoule en verre assez mince qu'on remplit entièrement et dont on ferme ensuite la pointe à la lampe; la différence des poids de l'ampoule pleine et vide donne le poids du liquide qu'elle contient.

On fait passer l'ampoule pleine et fermée dans la partie supérieure d'une éprouvette graduée remplie de mercure, et renversée sur une bassine en fonte contenant aussi du mercure; cette bassine est placée au dessus d'un foyer; on entoure l'éprouvette d'un manchon de verre, dans lequel on verse de l'eau ou bien de l'huile, selon le point de volatilisation de la substance; tout le système s'échauffe à la fois; l'excès de la dilatation du liquide sur la dilatation du verre détermine la rupture de l'ampoule; quand la matière est complètement vaporisée, ce qui arrive nécessairement, pourvu qu'on maintienne quelque temps la cloche à une température supérieure à la température d'ébullition du liquide, le mercure qui remplissait la cloche est déprimé: on note la température t au moyen d'un thermomètre plongé dans le liquide contenu dans le manchon; on observe le nombre N de divisions occupées par la vapeur, la hauteur H du baromètre et la différence h du niveau du mercure dans la cloche et dans la cuvette en fonte en dehors du manchon.

Soit c la capacité à zéro d'une des divisions de la cloche exprimée en litres $Nc = V$ est le volume apparent de la vapeur; son volume réel est $Nc(1 + kt) = V(1 + kt)$ puisque la capacité de chacune des divisions est devenue $c(1 + kt)$ à 1° . La pression que supporte la vapeur est $H - \frac{h}{1 + \frac{h}{5550}} = h'$. L'on peut calculer le poids d'un même volume

d'air à t° , et sous la même pression; on trouve ainsi, K exprimant le coefficient de dilatation du verre, que ce poids est :

$$\frac{1,293 V(1 + Kt)}{(1 + \alpha t)} \frac{h'}{0,76}$$

En divisant le poids de la vapeur p , par ce poids on a la densité cherchée.

Quand la vapeur dont on veut mesurer la densité est celle d'un liquide qui ne bout qu'à une température supérieure à 100° , le procédé de M. Gay-Lussac exige que le manchon contienne une huile fixe; mais au dessus de 200° l'huile se colore, et il devient difficile de lire les graduations de l'éprouvette. Il faut alors avoir recours à la méthode de M. Dumas, qui s'applique à tous les cas.

On prend un ballon de verre de 200 centimètres à 400 centimètres cubes de capacité, et dont le col recourbé à angle droit est effilé en pointe très fine. On le pèse plein d'air à la température ambiante t , soit P le poids du verre du ballon et celui de l'air qu'il contient.

On chauffe l'air du ballon, afin de le dilater, et l'on plonge ensuite la pointe effilée dans le liquide ou le solide préalablement fondu, qu'on veut réduire en vapeur; la force élastique de l'air du ballon diminuant par le refroidissement, l'action de la pression atmosphérique détermine l'introduction d'une certaine quantité de substance. Alors on porte le ballon fixé entre deux disques de métal maintenus par un support, dans un bain d'eau, d'huile, ou dans un alliage fusible, suivant que la température d'ébullition de la substance est plus ou moins élevée.

Dès qu'on a atteint une température de 30 à 40 degrés au dessus du point d'ébullition de la substance, limite à laquelle les vapeurs se comportent en général comme des gaz; on ferme la pointe du ballon au moyen du dard du chalumeau, on note en ce moment la température du bain, et la pression barométrique. On essuie le ballon, on le laisse refroidir, et on détermine son poids P' qui se compose du poids du verre, et du poids de la vapeur contenue dans le ballon.

Pour connaître le volume du ballon, on en brise la pointe sous le mercure qui doit s'introduire dans le ballon et le remplir complètement si tout l'air a été expulsé par la vapeur.

Lorsqu'on a employé un excès de matière, et que l'opération a été conduite avec soin, la quantité d'air restant dans le ballon n'est qu'une fraction de centimètre cube qu'on peut négliger sans commettre d'erreur sensible.

On verse le mercure dans une éprouvette graduée en centimètres cubes: le nombre de centimètres cubes occupés par le mercure, donne la capacité du ballon à t° .

Soient donc : t la température de l'air.

T la température de la vapeur.

V la capacité du ballon exprimée en litres à la température t .

h' la pression atmosphérique.

Supposons en outre qu'il ne reste pas d'air dans le ballon; on détermine la densité de la substance par les calculs suivants.

Le poids de l'air qui remplissait le ballon quand on a fait la première pesée est :

$$\frac{1^{sr},293, V, h'}{(1 + \alpha t) 0,76} = \pi.$$

Le poids de l'enveloppe en verre est donc $P - \pi$.

Le poids de la vapeur est par conséquent $P' - (P - \pi) = P' - P + \pi$.

Cette vapeur remplissait à T, et sous la pression h' le ballon dont la capacité était devenue par la dilatation :

$$V \left(1 + \frac{T - t}{38700} \right)$$

Pour avoir la densité cherchée, il faut donc diviser ce poids par celui de l'air à la même température et sous la même pression qui remplirait la même capacité.

Ce poids est :

$$\frac{1,293 V \left(1 + \frac{T - t}{38700} \right) h'}{(1 + \alpha T) 0,76}$$

Nous appliquerons les calculs précédents à la détermination de la densité de vapeur d'une substance volatile, du sulfure de carbone par exemple.

Données. — Excès du poids du ballon plein de vapeur sur le poids du ballon plein d'air, ou $P' - P = 0^{sr},3$.

Température de la vapeur $T = 59^{\circ}$.

Température de l'air $t = 12^{\circ}$.

Pression atmosphérique $h' = 0,7525$.

Air resté dans le ballon o .

Volume de la vapeur 190 centimètres cubes = $0^l,19$.

Poids de l'air contenu dans le ballon à 12° :

$$\pi = \frac{1^{sr},293 \times 0,19 \times 0,7525}{(1 + 12 \times 0,00367) 0,760} = 0^{sr},232984$$

Poids de la vapeur :

$$P' - P + \pi = 0,532984$$

Poids de l'air contenu dans le ballon à 59° sous la même pression :

$$\frac{1^{sr},293 \times 0,19 \times 0,7525 \left(1 + \frac{47}{38700} \right)}{(1 \times 59 \times 0,00367) 0,76} = 0,200193$$

La densité cherchée est :

$$\frac{0,532984}{0,200193} = 2,662.$$

Pendant longtemps on avait reconnu que les densités prises à 30 à 40 degrés au-delà du point d'ébullition de la substance, donnaient des nombres qui s'accordaient parfaitement avec ceux que la théorie indique ; néanmoins quelques anomalies furent signalées plus tard sans qu'on pût en reconnaître la cause. M. Cahours, dans un travail récent sur cette matière, a démontré que ces anomalies n'étaient qu'apparentes, et qu'il était facile de les faire disparaître en effectuant ces déterminations à une température plus haute qu'on ne l'avait fait jusqu'alors ; à 100 ou 120 degrés quelquefois au-delà du point d'ébullition. A cette limite, toutes les vapeurs se comportent comme de gaz parfaits et donnent alors des résultats comparables.

Pour bien faire comprendre l'influence de la température dans ces déterminations, nous donnerons comme exemple la série des nombres obtenus par M. Cahours pour la densité du perchlorure de phosphore à diverses températures. On verra que l'observation donne pour cette densité des nombres qui décroissent jusqu'à une certaine limite quand on opère à des températures de plus en plus élevées. C'est cette valeur limite qu'il faut atteindre, puisque c'est seulement à partir de cet instant que la vapeur se dilate comme les gaz permanents.

Perchlorure de phosphore.

Température.	Densités observées.
182 degrés.	5,078
190	4,985
200	4,851
230	4,302
250	3,991
274	3,840
288	3,67
289	3,69
300	3,654
327	3,656
336	3,656

INFLUENCES QUE LA PRESSION, LA TEMPÉRATURE ET L'HUMIDITÉ
EXERCENT SUR LE VOLUME DES GAZ.

Le volume des gaz varie avec la pression et avec la température ; il varie aussi quand ces gaz sont mis en contact avec un liquide tel que l'eau, parce qu'alors au bout d'un temps plus ou moins long, ils se saturent de vapeurs qui changent leur force élastique. Nous allons exa-

miner successivement l'influence de ces diverses circonstances ; et il nous deviendra facile alors de ramener par le calcul le volume d'un gaz humide observé à une température et sous une pression connues, à ce qu'il serait si ce gaz était sec, à la température zéro, et sous la pression 0^m,76. Telles sont, en effet, les circonstances dans lesquelles on est convenu de comparer les gaz.

Influence de la pression.

La loi de Mariotte, suffisamment exacte dans toutes les applications qu'on peut en faire en chimie, s'énonce en disant : que, *la température demeurant la même, les volumes occupés successivement par une même masse de gaz sec, sont en raison inverse des pressions qu'elle supporte.*

Pour connaître la pression supportée par un gaz sec contenu dans une éprouvette, on enfonce ou on soulève cette éprouvette jusqu'à ce que le niveau soit le même intérieurement et extérieurement. La pression exercée par le gaz intérieur est alors égale à celle exercée par le gaz extérieur. Elle est mesurée par la hauteur de la colonne de mercure soulevée dans le baromètre.

Il n'est pourtant pas indispensable d'opérer ainsi ; et l'on pourrait observer la hauteur de la colonne de mercure soulevée dans la cloche au dessus du niveau dans la cuvette. Alors la pression exercée par le gaz, augmentée de la pression de la colonne de mercure soulevée, fait équilibre à la pression atmosphérique. Comme la pression atmosphérique est aussi équilibrée par la colonne de mercure barométrique, il en résulte que la pression exercée par le gaz pourrait seule soutenir une colonne de mercure dont la hauteur serait la différence entre la hauteur du mercure dans le baromètre, et la hauteur du mercure dans le tube.

Supposons qu'on ait reconnu qu'un gaz occupe 120 centimètres cubes sous la pression 0^m,78, et qu'on demande quel volume il occupe sous la pression 0^m,72 ; on posera la proportion ;

$$0,72 : 0,78 :: 120 : X = \frac{120 \times 78}{72} = 130$$

Ainsi le gaz occupera 130 centimètres cubes sous cette nouvelle pression. Il est bien entendu que le gaz doit être à la même température pendant les deux observations.

Influence de la température.

M. Gay-Lussac a reconnu que, la pression demeurant la même, le volume d'un gaz sec s'accroît d'une même fraction de son volume à zéro pour chaque élévation de température de 1 degré.

D'après les recherches récentes de M. Regnault et de M. Magnus, cette fraction n'est pas rigoureusement la même pour tous les gaz, et quand on opère sur un même gaz, elle n'est pas non plus mathématiquement la

même, quelle que soit sa densité initiale, et par conséquent la pression qu'il supporte ; mais les différences sont assez faibles pour qu'on puisse presque toujours les négliger. Nous regarderons donc tous les gaz comme se dilatant des 0,00367 de leur volume primitif à zéro pour chaque élévation de température de 1°, et cela, quelle que soit leur nature et la pression qu'ils supportent pourvu qu'elle soit constante.

D'après cela un volume de gaz égal à 1, à 0°, devient :

$$\begin{aligned} 1 + 0,00367 & \text{ ou } 1,00367 \text{ à } 1^\circ \\ 1 + 2 \times 0,00367 & \text{ ou } 1,00734 \text{ à } 2^\circ \\ 1 + 3 \times 0,00367 & \text{ ou } 1,01101 \text{ à } 3^\circ \\ 1 + 10 \times 0,00367 & \text{ ou } 1,0367 \text{ à } 10^\circ \end{aligned}$$

Chaque unité de volume se dilatant également, un volume de gaz égal à 2, à 0°, devient :

$$\begin{aligned} 2 \text{ fois } 1,00367 & \text{ ou } 2(1,00367) \text{ à } 1^\circ \\ 2 \text{ fois } 1,00734 & \text{ ou } 2(1,00734) \text{ à } 2^\circ \\ 2 \text{ fois } 1,0367 & \text{ ou } 2(1,0367) \text{ à } 10^\circ \end{aligned}$$

Par conséquent si le volume d'un gaz est de 53 centimètres cubes à zéro, il sera à 25° :

$$53 \text{ fois } 1 + 25 \times 0,00367 = 53(1,09175) = 57^{\text{c.c.}}, 86275$$

On résout tout aussi simplement la question suivante :

Le volume d'un gaz est de 80 centimètres cubes à 10°, quel serait son volume à zéro ?

En effet, si on connaissait le volume à zéro que nous appellerons V, en le multipliant par 1,0367, on aurait le volume à 10° ou 80 centimètres cubes ; on a donc ;

$$V(1,0367) = 80 \text{ c.c.}$$

D'où :

$$V = \frac{80 \text{ c.c.}}{1,0367}$$

Nous pouvons maintenant, étant donné le volume 50 cent. d'un gaz à 15°, trouver son volume à une autre température, par exemple à 12°.

En effet, nous avons vu plus haut que si le volume du gaz est 50 centimètres cubes à 15°, il serait $\frac{50}{1 + 15 \times 0,00367}$ à zéro. Or pour passer du volume à zéro au volume à 12°, il faut multiplier par $1 + 12 \times 0,00367$. Le volume cherché est donc :

$$\frac{50(1 + 12 \times 0,00367)}{1 + 15 \times 0,00367}$$

Variation simultanée de la température et de la pression.

Le volume d'un gaz est toujours le même à une température et sous une pression données, de quelque manière que ce gaz ait été amené à se

trouver dans ces circonstances. Il est donc évident qu'on peut supposer que les variations de température et de pression se sont faites successivement, et dans un ordre quelconque, et que le résultat sera toujours le même.

Qu'on effectue d'abord le changement de pression, la température demeurant la même, on pourra appliquer la loi de Mariotte. Qu'on effectue ensuite le changement de température, la nouvelle pression demeurant la même, on pourra appliquer la loi de Gay-Lussac. Le gaz se trouvera ramené par ce double changement à la température et à la pression assignées.

Exemple. — Soit 200 cent. cubes, le volume d'un gaz sec mesuré à 16° et sous la pression 0^m,72, on demande quel serait le volume de ce gaz à zéro, et sous la pression 0^m,76.

Application de la loi de Mariotte. — Supposons que la température demeure égale à 16°, et que la pression seule varie, et de 0,72 devienne 0,76, ou aura :

$$0,76 : 0,72 :: 200 : X = \frac{200 \times 72}{76}$$

$\frac{200 \times 72}{76}$ est le volume du gaz à 16° sous la pression 0^m,76.

Application de la loi de Gay-Lussac. — Supposons que la pression demeure égale à 0^m,76, et que la température seule varie et devienne zéro.

Le volume $\frac{200 \times 72}{76}$ deviendra :

$$\frac{200 \times \frac{72}{76}}{1 + 16 \times 0,00367}$$

Gaz humides.

Lorsque les gaz sont recueillis ou conservés sur un liquide, et que ce liquide émet des vapeurs en quantités appréciables aux températures ordinaires, ces vapeurs se répandent bientôt dans tout l'espace occupé par le gaz. Quand le liquide est en excès, la quantité de vapeurs qui se forme dans un espace déterminé ne dépend que de la température, et nullement de la nature du gaz; elle serait encore la même, si cet espace était vide. Sa force élastique atteint toujours une certaine valeur maxima correspondante à la température, et qu'on trouve inscrite dans des tables. On dit alors que l'espace est saturé, que la vapeur a une force élastique ou une tension maxima, qu'elle a son maximum de tension, etc.

En examinant ce qui se passe quand on mélange des gaz et des vapeurs, on a reconnu que si l'on ramène le volume du gaz à être le même que lorsqu'il était sec, la force élastique du mélange est égale à la somme des forces élastiques de la vapeur et du gaz.

Exemple. — On a 300 centimètres cubes de gaz sec mesuré à 10°, et sous la pression 0^m,760. On introduit dans l'espace où il se trouve une petite quantité d'eau; au bout d'un certain temps, l'espace est saturé de vapeurs d'eau à 10°. Si on ramène le mélange à occuper 300 cent. cubes, on trouvera que sa force élastique sera 0^m,760 + 0^m,009 = 0^m,769.

0^m,009 est la tension maxima de la vapeur d'eau à 10°.

Au contraire, si on mesure le mélange sous la pression 0^m,760, cette pression 0^m,760 est la somme de la force élastique 0^m,009 de la vapeur et de la force élastique de l'air. Celle-ci est donc 0^m,760 — 0^m,009 ou 0^m,751. Or ce gaz mesuré sous la pression 0^m,760 occuperait 300 c. c.; par conséquent, mesuré sous la pression 0^m,751, il doit occuper un volume donné par la proportion :

$$0,751 : 0,760 :: 300 : x.$$

Ce volume du gaz est aussi celui du mélange.

La question qu'on a le plus souvent à résoudre dans l'analyse chimique est celle-ci :

On a trouvé 60 cent. cubes pour le volume d'un gaz saturé d'humidité à 30° et sous la pression 0^m,775, on demande quel serait le volume de ce gaz, s'il était mesuré sec, à la température zéro et sous la pression 0^m,760.

La tension maxima de la vapeur d'eau à 30 est 31 millimètres; la force élastique réelle du gaz sec est donc 0^m,775 — 0^m,031 = 0^m,744. Le problème revient dès lors à celui-ci qu'on sait déjà résoudre. On a 60 cent. cubes de gaz sec à 30° et sous la pression 0^m,744, on demande quel serait son volume à la température zéro et sous la pression 0^m,760, on trouve :

$$\frac{60 \times 0,744}{0,760 (1 + 30 \times 0,00367)}$$

FIN DU DEUXIÈME VOLUME.

TABLE DES MATIÈRES.

POTASSIUM.	1
Sous-oxide de potassium.	4
Peroxide de potassium.	5
Protoxide de potassium, potasse.	5
Caractères distinctifs des sels de potasse.	10
Chlorure de potassium.	10
Bromure de potassium.	12
Iodure de potassium.	12
Fluorure de potassium.	14
Cyanure de potassium.	15
Sulfures de potassium.	16
Pyrophore de M. Gay-Lussac.	19
Pyrophore de Homberg	20
Azotate de potasse.	20
Extraction du nitre.	22
Essai du salpêtre.	25
Théorie de la nitrification.	28
Poudre à tirer.	29
Propriétés de la poudre.	30
Fabrication de la poudre.	37
Épreuves de la puissance balistique et des qualités physiques des poudres.	48
Analyse de la poudre.	51
Azotite de potasse.	53
Chlorate de potasse.	53
Perchlorate de potasse.	56
Chlorite de potasse.	57
Hypochlorite de potasse.	57
Bromate de potasse.	58
Iodate de potasse.	58
Hepta-iodate de potasse.	58
Cyanate de potasse.	59
Sulfates de potasse.	59
Sulfite de potasse.	61
Hyposulfite de potasse.	62

Carbonate neutre de potasse.	62
Bicarbonat de potasse.	64
Sesquicarbonat de potasse	65
Alcalimétrie	65
Analyse d'un mélange de potasse et de sulfate de potasse.	71
Analyse d'un mélange de carbonat de potasse et de carbonat de soude.	72
Analyse d'un sel de varech	73
Composition des potasses du commerce.	74
Phosphates de potasse.	75
Arséniates de potasse.	76
Arsénite de potasse.	76
Borate de potasse.	76
Silicates de potasse.	77
Nitrosulfates.	78
Sels sulfazotés.	79
Sulfoxi-arséniates.	83
SODIUM.	83
Soude.	84
Caractères des sels de soude.	85
Chlorure de sodium.	85
Sel gemme	87
Marais salants	90
Traitement des eaux-mères des marais salants	92
Extraction du sel par la gelée.	95
Bromure de sodium.	96
Iodure de sodium	96
Fluorure de sodium.	96
Cyanure de sodium	96
Sulfure de sodium.	97
Azotate de soude	97
Sulfate de soude.	98
Sulfite de soude.	101
Hyposulfite de soude	102
Iodate de soude.	103
Hepto-iodate de soude.	103
Carbonat de soude.	104
Bicarbonat de soude.	108
Sesquicarbonat de soude.	109
Carbonat double de potasse et de soude.	110
Phosphates de soude	110
Pyrophosphate de soude	112
Métaphosphate de soude :	112
Arséniates de soude	112
Borate de soude.	113
Silicate de soude.	116
Outre-mer.	116

AMMONIAQUE.	118
Généralités sur les sels ammoniacaux.	124
Théorie de l'ammonium.	125
Objections à la théorie de l'ammonium.	127
Hydruce ammoniacal de mercure.	129
Caractères des sels ammoniacaux.	130
Chlorhydrate d'ammoniaque.	131
Chlorures doubles ammoniacaux.	133
Bromhydrate et iodhydrate d'ammoniaque.	134
Fluorhydrate d'ammoniaque.	134
Cyanhydrate d'ammoniaque.	134
Sulfhydrate d'ammoniaque.	135
Azotate d'ammoniaque.	137
Azotite d'ammoniaque.	139
Sulfates d'ammoniaque.	139
Carbonates d'ammoniaque.	140
Phosphates d'ammoniaque.	144
Arséniates d'ammoniaque.	146
Borates d'ammoniaque.	146
Amides.	146
Combinaison de l'ammoniaque avec les sels et avec les composés binaires.	151
LITHIUM.	152
Lithine.	152
Caractères des sels de lithine.	153
BARIUM.	154
Barite.	154
Bi-oxide de barium.	156
Caractères des sels de barite.	157
Chlorure de barium.	157
Sulfure de barium.	158
Phosphure de barium.	159
Azotate de barite.	159
Sulfate de barite.	160
Carbonate de barite.	160
STRONTIUM.	161
Strontiane.	161
Bi-oxide de strontium.	162
Chlorure de strontium.	162
Sulfures de strontium.	162
Caractères des sels de strontiane.	163
Azotate de strontiane.	163
Sulfate de strontiane.	164
Carbonate de strontiane.	164

CALCIUM.	165
Chaux.	165
Bi-oxide de calcium.	168
Caractères des sels de chaux.	168
Chlorure de calcium.	169
Oxichlorure de calcium.	170
Fluorure de calcium.	171
Sulfures de calcium.	172
Phosphure de calcium.	172
Azotate de chaux.	173
Hypochlorite de chaux.	173
Chlorométrie.	176
Sulfate de chaux.	179
Sulfite de chaux.	183
Hyposulfite de chaux.	183
Carbonate de chaux.	184
Marbres.	187
Carbonate de chaux hydraté.	187
Gay-Lussite.	188
Phosphates de chaux.	188
MAGNÉSIUM.	190
Magnésie.	190
Caractères des sels de magnésie.	191
Chlorure de magnésium.	192
Sulfure de magnésium.	193
Azotate de magnésie.	193
Sulfate de magnésie.	193
Carbonates de magnésie.	194
Dolomie.	196
Phosphates de magnésie.	196
Phosphate ammoniaco-magnésien.	197
Borates de magnésie.	197
Silicates de magnésie.	198
ALUMINIUM.	199
Alumine.	200
Aluminate de potasse.	201
Caractères des sels d'alumine.	202
Chlorure d'aluminium.	203
Sulfates d'alumine.	204
Aluns.	205
Alun de potasse.	206
Alun d'ammoniaque.	210
Silicates d'alumine.	210
Feldspath.	211
Kaolin.	211

Argiles.	212
Marnes.	213
Ocres.	213
Terre à foulon.	214
GLUCINIUM.	214
Glucine.	214
Caractères des sels de glucine.	215
Chlorure de glucinium.	215
Sulfure de glucinium.	215
Sulfate de glucine.	216
Carbonate de glucine.	216
ZIRCONIUM.	216
Zircone.	217
Caractères des sels de zircone.	217
THORINIUM.	218
Thorine.	218
Caractères des sels de thorine.	219
YTTRIUM, ERBIUM, TERBIUM.	219
CÉRIUM, LANTHANE, DIDYME.	222
VERRE.	228
Propriétés du verre.	228
Composition du verre.	231
Fabrication du verre.	232
Crown-glass.	234
Verre à vitre.	234
Verre à glaces.	235
Verre à bouteilles.	236
Verre à pivette.	237
Cristal.	237
Verres colorés.	240
Émail.	242
Verres de Venise.	242
Millefiori.	243
Flint-glas.	243
Strass incolore.	243
Strass colorés.	244
Aventurine.	245
Hyalithe.	245
Peinture sur verre.	245
Analyse du verre.	246

TABLE DES MATIÈRES.

817

POTERIES.	248
Vernis.	250
Cuisson des pâtes.	251
Décoration des poteries.	252
Briques.	255
Tuiles, carreaux.	256
Creusets.	256
Alcarazzas.	257
Poterie commune.	257
Faïence italienne.	257
Faïence anglaise.	258
Grès.	259
Porcelaine dure ou chinoise.	259
Porcelaine tendre ou française.	261
Porcelaine tendre anglaise.	262
Porcelaine de Tournay.	262
PIERRES A BATIR.	263
MORTIERS.	265
Mortiers non hydrauliques.	265
Mortiers et chaux hydrauliques.	266
Ciment romain.	267
Chaux hydraulique artificielle.	268
Béton.	270
Mastics.	271
Analyse des calcaires.	272
MANGANÈSE.	273
Protoxide de manganèse.	274
Oxide rouge de manganèse.	275
Sesqui-oxide de manganèse.	276
Peroxide de manganèse.	276
Acide manganique et manganates.	278
Acide permanganique et permanganates.	280
Caractères des sels de manganèse.	282
Protochlorure de manganèse.	283
Sesquichlorure de manganèse.	285
Perchlorure et perfluorure de manganèse.	285
Sulfure de manganèse.	286
Phosphure de manganèse.	286
Arséniure de manganèse.	287
Carbure de manganèse.	287
Siliciure de manganèse.	287
Sulfate de protoxide de manganèse.	287
Sulfate de sesqui-oxide de manganèse.	288
Hyposulfate de manganèse.	289

Carbonate de manganèse.	289
Phosphate de manganèse.	289
Silicates de manganèse.	289
Essais des oxides de manganèse.	290
Minerais de manganèse.	294
FER.	295
Propriétés du fer pur.	296
Propriétés du fer du commerce.	297
Protoxide de fer.	300
Sesqui-oxide de fer.	301
Oxide de fer magnétique.	302
Oxide de fer des battitures.	303
Acide ferrique et ferrates.	304
Azoture de fer.	305
Carbures de fer.	305
Caractères des sels de protoxide de fer.	306
Caractères des sels de sesqui-oxide de fer.	307
Protochlorure de fer.	308
Sesquichlorure de fer.	309
Bromures de fer.	309
Iodures de fer.	310
Fluorures de fer.	310
Cyanures de fer.	310
Acide hydroferrocyanique.	312
Cyanoferrure de potassium.	314
Cyanoferrures.	320
Acide hydroferricyanique.	321
Cyanoferride de potassium.	322
Bleu de Prusse.	324
Sulfures de fer.	329
Phosphure de fer.	332
Arséniure de fer.	332
Borure de fer.	333
Siliciure de fer.	333
Azotate de protoxide de fer.	333
Azotate de sesqui-oxide de fer.	334
Sulfate de protoxide de fer.	334
Sulfate de sesqui-oxide de fer.	336
Alun de fer.	338
Sulfite et hyposulfite de protoxide de fer.	339
Carbonate de fer.	339
Phosphates de fer.	340
Arséniates de fer.	341
Arsénites de fer.	341
Borates de fer.	341
Silicates de fer.	342

Minéraux de fer.	342
Fer natif.	343
Peroxyde de fer natif.	345
Oxyde magnétique.	347
Fer spathique.	348
Métallurgie du fer.	349
Méthode catalane.	351
Fabrication de la fonte, hauts-fourneaux.	352
Affinage de la fonte.	362
Fontes.	366
Aciers.	369
Analyse de la fonte et de l'acier.	373
Essai d'un minerai de fer.	375
Séparation du protoxyde et du peroxyde de fer.	378
Séparation du fer et du manganèse.	380
CHROME.	381
Protoxyde de chrome.	382
Deutoxyde de chrome.	382
Bi-oxyde de chrome.	383
Sesqui-oxyde de chrome.	383
Acide chromique.	385
Chromates.	387
Chromate neutre de potasse.	388
Bichromate de potasse.	389
Bichromate de chlorure de potassium.	390
Acide perchromique.	390
Caractères des sels de protoxyde de chrome.	391
Caractères des sels de sesqui-oxyde de chrome.	391
Protochlorure de chrome.	392
Sesquichlorure de chrome.	393
Sulfure de chrome.	395
Azoture de chrome.	395
Phosphure de chrome.	395
Azotate de sesqui-oxyde de chrome.	396
Sulfates de sesqui-oxyde de chrome.	396
Aluns de chrome.	397
Carbonate de sesqui-oxyde de chrome.	399
Bichromate de perchlorure de chrome.	399
Perfluorure de chrome.	400
Minéraux de chrome.	400
ZINC.	401
Sous-oxyde de zinc.	403
Protoxyde de zinc.	404
Bi-oxyde de zinc.	405
Caractères des sels de zinc.	405

Chlorure de zinc.	407
Oxichlorures de zinc.	408
Cyanure de zinc.	408
Sulfure de zinc.	408
Oxisulfures de zinc.	409
Azotate de zinc.	409
Sulfate de zinc.	410
Sulfite et hyposulfite de zinc.	412
Carbonate de zinc.	412
Phosphate de zinc.	413
Minerais de zinc.	413
Métallurgie du zinc.	415
Méthode anglaise.	416
Méthode belge.	416
Méthode silésienne.	417
Laminage du zinc.	418
Essai d'un minerai de zinc.	419
CADMIUM.	420
Oxide de cadmium.	421
Caractères des sels de cadmium.	421
Chlorure de cadmium.	422
Sulfure de cadmium.	422
Azotate de cadmium.	423
Sulfate de cadmium.	423
Carbonate de cadmium.	423
Phosphate et borate de cadmium.	423
Extraction du cadmium.	423
NICKEL.	424
Protoxide de nickel.	424
Sesqui-oxide de nickel.	425
Peroxide de nickel.	426
Caractères des sels de nickel.	426
Chlorure de nickel.	427
Iodure de nickel.	428
Sulfures de nickel.	428
Phosphure de nickel.	428
Azotate de nickel.	428
Sulfate de nickel.	429
Carbonate de nickel.	429
Minéraux de nickel.	430
Kupfernickel.	430
Speiss.	430
Préparation du nickel.	431

COBALT.	432
Protoxide de cobalt.	433
Sesqui-oxide de cobalt.	433
Oxides de cobalt intermédiaires.	434
Caractères des sels de cobalt.	434
Chlorure de cobalt.	435
Sulfures de cobalt.	436
Phosphures de cobalt.	437
Arséniures de cobalt.	437
Azotate de cobalt.	438
Sulfate de cobalt.	438
Carbonate de cobalt.	438
Phosphate de cobalt.	439
Arséniate et arsénite de cobalt.	439
Silicate de cobalt, safre.	439
Smalt ou azur.	439
Minéraux de cobalt.	440
Extraction du cobalt.	441
Séparation du cobalt et du manganèse.	442
Séparation du nickel et du cobalt.	442
ÉTAIN.	443
Protoxide d'étain.	446
Acide métastannique.	447
Métastannate de potasse.	448
Métastannate de soude.	448
Métastannate de protoxide d'étain.	449
Acide stannique.	449
Stannate de potasse.	450
Stannate de soude.	450
Caractères des sels de protoxide d'étain.	451
Caractères des sels d'étain au maximum.	452
Protochlorure d'étain.	453
Bichlorure d'étain.	454
Iodures d'étain.	456
Sulfures d'étain.	456
Phosphures d'étain.	457
Arséniures d'étain.	458
Azotate de protoxide d'étain.	458
Sulfate de protoxide d'étain.	458
Minerais d'étain.	459
Métallurgie de l'étain.	459
Fusion du minerai d'étain au fourneau à manche.	460
Fusion du minerai d'étain au fourneau à réverbère.	461
Fer-blanc.	462
Moiré.	463

TITANE.	464
Protoxide de titane.	464
Sesqui-oxide de titane.	465
Acide titanique.	465
Titanates.	466
Titanates de fer.	467
Sels de protoxide de titane.	467
Perchlorure de titane.	467
Sesquichlorure de titane.	467
Bisulfure de titane.	468
Minerais de titane.	468
PLOMB.	469
Sous-oxide de plomb.	470
Protoxide de plomb.	470
Acide plombique, plombates.	472
Minium.	474
Caractères des sels de plomb.	476
Chlorure de plomb.	478
Oxichlorures de plomb.	479
Bromure de plomb.	479
Iodure de plomb.	479
Fluorure de plomb.	480
Sulfure de plomb.	481
Essai d'une galène.	482
Phosphure de plomb.	483
Arséniure de plomb.	483
Azotate de plomb.	483
Hypo-azotate et azotite de plomb.	484
Sulfate de plomb.	485
Carbonate de plomb, céruse.	487
Phosphate de plomb.	489
Chlorophosphate de plomb.	490
Silicate de plomb.	490
Chromate de plomb.	490
Plomb gomme.	491
Alliages de plomb.	492
Plomb de chasse.	492
Espèces minérales contenant du plomb.	493
Métallurgie du plomb.	494
Traitement de la galène au four à réverbère.	495
Traitement de la galène au fourneau à manche.	496
Traitement de la galène par le fer.	496
Traitement mixte de la galène.	496

BISMUTH.	497
Sous-oxide de bismuth.	498
Protoxide de bismuth.	498
Acide bismuthique.	499
Bismuthate de bismuth.	499
Caractères des sels de bismuth.	500
Chlorure de bismuth.	501
Iodure de bismuth.	501
Sulfures de bismuth.	502
Azotate de bismuth.	502
Sulfates de bismuth.	503
Carbonate de bismuth.	503
Alliages de bismuth.	503
Minéraux de bismuth.	504
Bismuth natif.	505
ANTIMOINE.	505
Sous-oxide d'antimoine.	506
Protoxide d'antimoine.	506
Acide antimonique.	507
Antimoniates.	508
Antimoniâtes de potasse.	509
Bi-antimoniâtes de potasse.	510
Antimoniâtes d'antimoine.	510
Méta-antimoniâtes neutres de potasse.	510
Biméta-antimoniâtes de potasse.	511
Méta-antimoniâtes de soude.	512
Méta-antimoniâtes d'ammoniaque.	512
Hydrogène antimoné.	513
Caractères des sels d'antimoine.	513
Protochlorure d'antimoine.	515
Perchlorure d'antimoine.	516
Bromure, iodure, fluorure d'antimoine.	517
Sulfures d'antimoine.	517
Kermès, soufre doré.	519
Verre d'antimoine, crôcus, foie d'antimoine.	521
Azotate d'antimoine.	521
Sulfates d'antimoine.	521
Alliages d'antimoine et de potassium.	522
Alliage d'antimoine et de fer.	524
Analyse des alliages d'antimoine et d'étain.	524
Métallurgie de l'antimoine.	525
Recherches de l'antimoine dans les cas d'empoisonnement.	527
CUIVRE.	529
Protoxide de cuivre.	531

Deutoxide de cuivre.	532
Oxide de cuivre intermédiaire.	533
Peroxide de cuivre.	533
Acide cuivrique.	534
Hydruve de cuivre.	534
Azoture de cuivre.	534
Caractères des sels de protoxide de cuivre.	534
Caractères des sels de deutoxide de cuivre.	535
Protochlorure de cuivre.	537
Deutochlorure de cuivre.	537
Chlorures de cuivre ammoniacaux.	538
Fluorure de cuivre.	539
Sulfures de cuivre.	539
Phosphures de cuivre.	542
Arséniure de cuivre.	542
Azotate de deutoxide de cuivre.	542
Sulfate de protoxide de cuivre.	543
Sulfate de deutoxide de cuivre.	543
Sulfite de protoxide de cuivre.	546
Carbonates de cuivre, azurite, malachite.	546
Phosphates et arséniates de cuivre.	548
Arsénite de cuivre.	548
Silicates de cuivre.	549
Laiton.	551
Bronze.	551
Fabrication des bouches à feu.	553
Tamtams et cymbales.	555
Métal des cloches.	556
Maillechör.	556
Étamage du cuivre et du laiton.	557
Analyse du bronze et du laiton.	558
Dosage du cuivre par voie humide.	560
Métallurgie du cuivre.	563
Grillage des minerais.	564
Préparation du cuivre noir.	565
Raffinage du cuivre noir.	567
Raffinage du cuivre pour rosette.	568
Procédé de MM. Rivot et Phillips.	569
URANIUM.	571
Sous-oxide d'uranium.	571
Protoxide d'uranium.	572
Oxide noir d'uranium.	572
Oxide vert d'uranium.	572
Peroxide d'uranium.	573
Caractères des sels verts d'uranium.	574

Caractères des sels jaunes d'uranium.	574
Protochlorure d'uranium.	575
Sels de peroxide d'uranium.	575
Préparation du peroxide d'uranium et de ses sels.	576
TUNGSTÈNE.	577
Oxide de tungstène.	578
Combinaison d'oxide de tungstène et de soude.	578
Acide tungstique.	599
Oxide bleu de tungstène.	579
Tungstates.	580
Wolfram.	582
MOLYBDÈNE.	582
Protoxide de molybdène.	583
Deutoxide de molybdène.	583
Acide molybdique.	584
Molybdates.	585
Caractères des sels de protoxide de molybdène.	585
Caractères des sels de deutoxide de molybdène.	585
Sulfures de molybdène.	586
Molybdate de soude.	586
VANADIUM.	586
Protoxide de vanadium.	587
Deutoxide de vanadium.	587
Acide vanadique.	587
Caractères des sels de bi-oxide de vanadium.	588
Combinaison de l'acide vanadique avec les acides.	588
TANTALE ou COLOMBIUM.	589
NIOBIUM et PÉLOPIUM.	590
ILMÉNIIUM.	591
MERCURE.	592
Protoxide de mercure.	594
Deutoxide de mercure.	594
Azoture de mercure.	596
Oxide ammonio-mercurique.	596
Caractères des sels de protoxide de mercure.	597
Caractères des sels de deutoxide de mercure.	598
Protochlorure de mercure.	600
Bichlorure de mercure.	601
Oxichlorures de mercure.	603

Précipité blanc	604
Bromures de mercure	605
Iodures de mercure	606
Cyanure de mercure	607
Sulfures de mercure	508
Azotates de mercure	611
Sulfates de mercure	613
Chromates, carbonates de mercure	614
Fulminate de mercure.	614
Amalgames.	616
Recherche du mercure dans les cas d'empoisonnement.	617
Métallurgie du mercure.. . . .	619
Extraction du mercure par la chaux	620
Traitement du mercure à Almaden	620
Traitement du mercure à Idria	621
ARGENT.	621
Sous-oxide d'argent	624
Protoxide d'argent.	624
Peroxide d'argent	626
Carbures d'argent	626
Caractères des sels d'argent.	627
Chlorure d'argent	629
Bromure d'argent.	630
Iodure d'argent.	631
Fluorure d'argent.	632
Cyanure d'argent	632
Sulfure d'argent.	632
Argent rouge.	633
Azotate d'argent.. . . .	633
Chlorate d'argent	636
Fulminate d'argent.	636
Sulfate d'argent.	636
Hyposulfate d'argent	637
Sulfite d'argent.	638
Hyposulfite d'argent	638
Carbonate d'argent.	638
Phosphates d'argent	639
Arséniate d'argent	639
Arsénite d'argent	639
Borate d'argent.	639
Alliages d'argent	639
Alliages d'argent et de cuivre.	640
Plaqué.. . . .	641
Amalgame d'argent.. . . .	641
Coupeflation.	642

Essais d'argent par la voie humide.	648
Fabrication des monnaies et des médailles.	654
Argenture des glaces.	657
Métallurgie de l'argent.	659
Procédé d'amalgamation.	659
Traitement des minerais d'argent par fondage.	663
Raffinage de l'argent.	665
Affinage par cristallisation.	666
OR.	668
Protoxide d'or.	670
Acide aurique	671
Or fulminant	672
Pourpre de Cassius	673
Caractères des dissolutions d'or.	674
Protochlorure d'or.	675
Perchlorure d'or.	676
Perbromure d'or.	677
Iodures d'or.	677
Cyanures d'or.	678
Sulfures d'or.	679
Hyposulfite d'or et de soude.	679
Alliages d'or et de cuivre.	680
Amalgame d'or.	682
Analyse des alliages d'or.	684
Affinage des métaux précieux.	689
Extraction de l'or	693
Dorure au mercure.	696
Dorure au trempé.	698
Dorure galvanique.	702
Argenture galvanique.	705
GALVANOPLASTIE.	708
PHOTOGRAPHIE , DAGUERRÉOTYPE.	711
PLATINE.	714
Noir de platine.	715
Protoxide de platine.	717
Deutoxide de platine	717
Platine fulminant	717
Carbure de platine.	718
Caractères des sels de protoxide de platine	718
Caractères des sels de deutoxide de platine.	718
Protochlorure de platine.	719
Bichlorure de platine.	720
Sulfures de platine.	724

Alliages de platine.	722
Extraction du platine.	723
Sels de Magnus, de Gros, de Reiset, de Raewsky.	726
Traitement de l'osmiure d'iridium.	728
OSMIUM.	729
Oxides d'osmium.	730
Acide osmique.	731
Acide osmieux, osmites	731
Sels d'osmium.	733
IRIDIUM.	734
Oxides d'iridium.	735
Caractères des sels d'iridium.	735
Chlorures d'iridium.	736
RHODIUM.	737
Oxides de rhodium.	738
Caractères des sels de rhodium.	738
Chlorures de rhodium.	739
PALLADIUM.	739
Oxides de palladium.	740
Caractères des sels de palladium.	741
Chlorures de palladium.	742
Cyanure de palladium.	742
RUTHÉNIUM.	743
PRINCIPES GÉNÉRAUX DE L'ANALYSE QUALITATIVE.	745
GÉNÉRALITÉS SUR LES GAZ.	759
ESSAIS AU CHALUMEAU.	769
GÉNÉRALITÉS SUR LES DENSITÉS DE VAPEUR.	804
INFLUENCES QUE LA PRESSION, LA TEMPÉRATURE ET L'HUMIDITÉ EXERCENT SUR LE VOLUME DES GAZ.	807

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.